Katalysierte Homologisierung von Carbonylverbindungen mit Diazoalkanen

---

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
MARTIN BAUER
aus Tübingen

1962

7197

Katalysierte Homologisierung von Carbonylverbindungen mit Diazoalkanen

---

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
MARTIN BAUER
aus Tübingen

1962

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 28.Juni 1962

Dekan: Professor Dr. Karl G. G r e l l

1. Berichterstatter: Professor Dr. Eugen M ü l l e r

2. Berichterstatter: Professor Dr.Dr.hc. Walter H ü c k e l

Fotodruck PRÄZIS · Tübingen

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. Eugen M ü l l e r ,

Direktor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen, ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer möchte ich an dieser Stelle für sein stetes Interesse sowie für die vielseitige Förderung und Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden ließ, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Inhaltsübersicht

Seite

Einleitung 9

I. Zur Reaktion des Diazomethans mit cyclischen Ketonen 1o

1. Seitherige Verfahren zur Darstellung alicyclischer Ketone 1o
a) Ringschlußverfahren 1o
b) Ringerweiterungsverfahren 12
2. Borfluoridkatalysierte Homologisierung cycloaliphatischer Ketone mittels Diazomethan . . . 17
3. Katalyse mit anderen Lewissäuren 23
4. Homologisierung substituierter Cycloalkanone . 28
5. Homologisierung bi- und polycyclischer Ketone. 29

II. Zur Reaktion des Diazomethans mit acyclischen Ketonen 3o

1. Katalysierte Homologisierung einfacher offenkettiger Ketone 3o
2. α,ß - ungesättigte Ketone. 33
3. α - Diketone 34

III. Zur Reaktion von Diazomethanhomologen mit Ketonen 35

1. Zur Reaktion des Diazoäthans mit Ketonen . . . 35
2. Zur Reaktion des Diazopropans mit Ketonen . . 38
3. Homologisierungsreaktionen mit weiteren Diazoverbindungen 38

IV. Zur Theorie der Ketonhomologisierung 4o

1. Zur katalysierten Ketonhomologisierung und zur Epoxydbildung. 41

Seite

2. Substituierte Cycloalkanone 45
3. Zur katalysierten Homologisierung mit Diazoäthan und Diazopropan 46
4. α,ß - ungesättigte Ketone 47
5. α - Diketone. 49

V. Zur Reaktion des Diazomethans mit Aldehyden . . . 5o

Zusammenfassung 51

Beschreibung der Versuche 54

Allgemeines 54

I. Zur Reaktion des Diazomethans mit cyclischen Ketonen. 58

1. Bortrifluoridkatalysierte Homologisierung cycloaliphatischer Ketone mittels Diazomethan . 58
a) Cyclohexanon 58
b) Cycloheptanon. 6o
c) Cyclooctanon 61
d) Cyclononanon 63
e) Cyclodecanon 65
f) Cycloundecanon 66
g) Cyclododecanon 67
h) Cyclotridecanon. 7o
i) Cyclotetradecanon. 71
2. Katalyse mit anderen Lewissäuren. 73
a) Analytische Versuche 73
b) Präparative Versuche 8o
3. Homologisierung substituierter Cycloalkanone. . 83
a) α-Methylcyclotetradecanon. 83
b) α-Methylcyclononanon 84
c) 2-Allylcyclohexanon. 84
4. Homologisierung bicyclischer Ketone: trans-ß-Dekalon 84

Seite

II. Homologisierung acyclischer Ketone mit Diazomethan. 86
1. Diäthylketon 86
2. Methyl-n-amylketon 86
3. Methyl-n-hexylketon. 87
4. Acetophenon. 89
5. Mesityloxyd. 9o

III. Katalysierte Homologisierung mittels Diazoäthan, Diazopropan sowie Diazoessigsäureäthylester . . . 91

1. Allgemeines. 91
2. Homologisierung mittels Diazoäthan 92

a) Cycloheptanon 92
b) Cyclooctanon. 93
c) Cyclononanon. 95
d) Cyclodecanon. 95
e) Cycloundecanon. 96
f) Cyclododecanon. 97
g) Cyclotridecanon 97
h) Cyclotetradecanon 99
i) Δ^4-Cholesten-3-on. 1oo
k) Lävulinsäure. 1o2

3. Homologisierung mittels Diazopropan. 1o2

a) Cyclooctanon. 1o2
b) Cyclononanon. 1o3

4. Homologisierung mittels Diazoessigsäureäthylester 1o4

IV. Zur Reaktion des Methylencyclooctanoxyds mit Aluminiumchlorid. 1o5

V. Zur Reaktion des Diazomethans mit Aldehyden . . . 1o6

1. Benzaldehyd. 1o6
2. Oenanthaldehyd 1o6

Literaturverzeichnis 1o8

Einleitung

Die Anwendung des Diazomethans zur Methylierung saurer Verbindungen[1], wie Carbonsäuren, Phenolen und Enolen, ist schon seit langem bekannt. Auch die Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Diazomethan wurde auf breiter Basis untersucht[2]. Sie führt bei Ketonen durch Kettenverlängerung oder Ringerweiterung zu homologisierten Ketonen, bei Aldehyden zum Homoaldehyd und Methylketon; in beiden Fällen entstehen aber Epoxyde in beträchtlichen Mengen als Nebenprodukte, z.T. als Hauptprodukte.

Vor einigen Jahren haben nun E. Müller und W. Rundel durch Verwendung von Bortrifluorid als Katalysator den Anwendungsbereich der Methylierungsreaktionen mit Diazomethan auf Amine[3] und Alkohole[4] ausgedehnt. Die katalytische Wirksamkeit des Bortrifluorids ist dabei sehr überraschend, da bisher nur seine zersetzende und polymerisierende Wirkung auf Diazomethan beschrieben wurde[5]. Nachdem sich jedoch gezeigt hatte, daß das Bortrifluorid die Reaktionen des Diazomethans mit Aminen und Alkoholen vorzüglich zu katalysieren vermag, lag es nahe, auch andere Reaktionen des Diazomethans auf ihre Katalysierbarkeit zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit soll über die Einwirkung von Diazomethan und einigen anderen Diazoverbindungen auf Carbonylverbindungen unter dem Einfluß von Katalysatoren berichtet werden.

I. Zur Reaktion des Diazomethans mit cyclischen Ketonen

Als Ausgangspunkt dieser Untersuchungen wurde die katalysierte Homologisierung der alicyclischen Ketone mit Diazomethan gewählt, denn die bei der Reaktion zu erwartenden homologen Ketone sind nach anderen Methoden (vergl.unten) z.T. nur sehr schwierig zugänglich, außerdem liegen die Verhältnisse hier einfacher als bei offenkettigen Ketonen, da nur ein Primärhomologisierungsprodukt zu erwarten ist, während bei den offenkettigen Ketonen zwei isomere Reaktionsprodukte entstehen können.

Bevor jedoch die mit Diazomethan durchgeführten Ringerweiterungsreaktionen der cyclischen Ketone behandelt werden sollen, erscheint es von Wichtigkeit, auf die anderen Herstellungsverfahren dieser interessanten Stoffklasse hinzuweisen.

1. Seitherige Verfahren zur Darstellung alicyclischer Ketone

a) Ringschlußverfahren[6)]

Die bekanntesten Verfahren zur Darstellung der cyclischen Ketone oder deren Derivate sind die Ringschlußverfahren, so z.B. die Salzdestillation nach L. R u z i c k a [7)], die Nitrilcyclisierung nach K. Z i e g l e r [8)], das Acyloinringschlußverfahren nach V. L. H a n s l e y [9)], V. P r e l o g [1o)] und M. S t o l l [11)], oder die D i e c k m a n n sche Esterkondensation, die vor kurzem von N. J. L e o n a r d [12)] auf dieses Problem angewendet wurde, während das Ketenverfahren von A. T. B l o m q u i s t [13)] oder die H u n s d i e c k e r sche Methode [14)] nur an wenigen Beispielen untersucht wurden.

Der Nachteil der hier angeführten Reaktionen liegt in der z.T. schwierigen Herstellung der als Ausgangsprodukte benötigten Dicarbonsäuren, hauptsächlich jedoch in einem, im Gebiet der sogenannten "mittleren Ringe" auftretenden Ausbeuteminimum. Lediglich die Acyloinringschlußmethode gestattet diese Ketone mit einer größeren Ausbeute darzustellen, sie erfordert jedoch einen beträchtlichen präparativen Aufwand.

In der folgenden Tabelle sind die Ausbeuten der bei der Cyclisierung erhaltenen Ringverbindungen nach den wichtigsten Verfahren zusammengestellt:

Tabelle I

n a)	Salzdest. b)	Esterkond. c)	Nitrilcycl. d)	Acyloinringschluß e)	f)
7	5o	47	95		
8	2o	15	88	37 [15]	
9	o,5	o	1	29,5	27
1o	o,5	o	< o,5	42,5	ca. 5o
11	o,5	o,53	o,5		53
12	o,5	o,47	8	76	68
13	~1	24	12,8	67	59
14	< 5	32	6o	79	75
15	< 5	48	6o	85	

a): n: Kohlenstoffzahl der erhaltenen Ringverbindung

b): Ausbeute an cyclischem Keton (in %)

c): Ausbeute an cyclischem Keton (in %)

d): 7- und 8-Ring: Ausbeute an cyclischem α-Cyanketimid; bei den höheren Ringen an cyclischen Ketonen (in %)

e): Ausbeute an cyclischen Acyloinen (in %)
Nach Arbeiten von V. P r e l o g [1o] und M. S t o l l [11]. Die Reduktion des Acyloins ergibt in einer Ausbeute von ca. 65-8o % das cyclische Keton [1o].

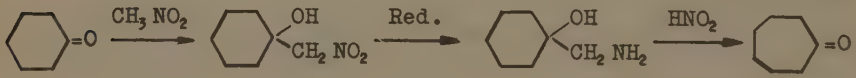
f): Ausbeute an Ketonen (in %). Vergl. die Zusammenstellung von N. J. L e o n a r d und C. W. S c h i m e l p f e n i g [12].

b) Ringerweiterungsverfahren

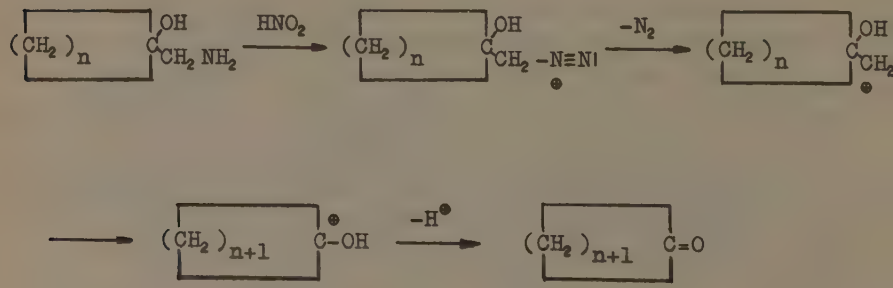
Grundsätzlich verschieden von den Ringschlußverfahren sind die Verfahren zur Synthese von cyclischen Ketonen durch Ringerweiterung, die mit salpetriger Säure oder mit Diazomethan durchgeführt werden.

Das erstgenannte Verfahren beruht auf der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminomethylcycloalkane, die nach N. D e m j a n o w [16] das Cyclanol mit einem Kohlenstoffatom mehr ergeben; anschließende Oxydation führt zum Cyclanon. Von M. T i f f e n e a u [17] wurde das Verfahren variiert, indem vom 1-Aminomethylcycloalkanol-(1) aus gleich das nächst höhere Keton entsteht. L. R u z i c k a [18] wendete diese Reaktion zur Synthese des Cyclononanons an, wobei die Ringerweiterung mit 5o % verläuft, allerdings nicht eingerechnet die Vorstufen zur Synthese der Aminverbindung aus dem Cyclooctanon über dessen Cyanhydrin.

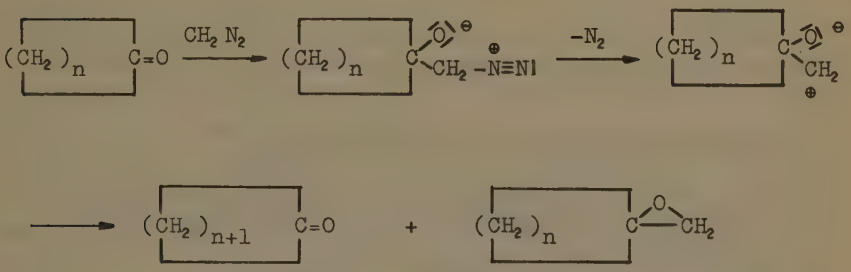
F. F. B l i c k e [19] stellte auf diese Weise aus Cyclohexanon mit einer Ausbeute von 37 % Cycloheptanon dar.



Den Mechanismus dieser Ringerweiterungsreaktion kann man folgendermaßen annehmen:



Die Reaktion verläuft also über eine Diazoniumzwischenstufe und ist somit ähnlich wie die im folgenden zu besprechende Ringerweiterung mit Diazomethan, die über dasselbe Zwischenprodukt führt, nämlich:



Die erste Ringerweiterung mit Diazomethan an cyclischen Ketonen vom Typ des Cyclohexanons wurde von E. M o s e t t i g und A. B u r g e r [20] durchgeführt. Sie erhielten aus Cyclohexanon mit ätherischer Diazomethanlösung in Gegenwart von Methanol Cycloheptanon in einer Ausbeute von ca. 35%.

Die weitere Bearbeitung dieser Reaktion ging von einer Beobachtung H. M e e r w e i n s [21] aus, der anstelle der bisher üblichen ätherischen Diazomethanlösung N-Nitroso-N-methylurethan in Gegenwart alkalischer Reagenzien selbst auf das Keton zur Einwirkung brachte. Diese sogenannte "in situ Methode" wurde insbesondere von E. P. K o h l e r [22] sowie von Sj. K a a r s e m a k e r [23] in ihrer präparativen Anwendung auf die Ringerweiterung genauer untersucht; ihre Ergebnisse sollen im folgenden kurz wiedergegeben werden.

Verfahren von E.P. K o h l e r

N-Nitroso-N-methylurethan als Diazomethanquelle, Natrium- bzw. Kaliumcarbonat als Katalysator.

Ausgangsketon C-Atomzahl	6	7	8	9
Ausbeute an Homoketon	63 %	~45 %	~2o %	~2o % +)

Die Reaktionszeit zur Darstellung von 24 g Cyclononanon beträgt 3o Stunden, für die gleiche Menge Cyclodecanon sind sogar 6 Tage erforderlich.

Verfahren von Sj. K a a r s e m a k e r

N-Nitroso-ß-methylamino-isobutylmethylketon als Diazomethanquelle, Kaliumcarbonat bzw. Bariumhydroxyd als Katalysator.

Ausgangsketon C-Atomzahl	6	7	8
Ausbeute an Homoketon	6o %	3o %	15 %

A. S o c h a [24] schlägt N-Nitroso-N-methyl-p-toluolsulfamid als Diazomethanquelle vor, aus Cycloheptanon stellte er so mit einer Ausbeute von 26,7 % Cyclooctanon her.

A.C. C o p e und P. E. B u r t o n [25] erhielten aus Cyclooctanon mit Nitrosomethylurethan Cyclononanon mit ca. 11 % neben o,8 % Cyclodecanon, sowie 6,3 % Methylencyclooctanoxyd und o,4 % Methylencyclononanoxyd.

Vor kurzem berichtete W. von E. D o e r i n g [26] über die Homologisierung des 4-Phenyl-4-hydroxy-cyclohexanons.

+) Aus den Angaben im experimentellen Teil der Arbeit von E.P. K o h l e r und Mitarbeiter läßt sich für diesen Reaktionsschritt allerdings eine Ausbeute von 44 % berechnen.

Unter "in situ Bedingungen" entsteht hierbei mit Nitrosomethylurethan das cyclische Halbketal des 4-Phenyl-4-hydroxycycloheptanons, das 1-Hydroxy-4-phenyl-8-oxabicyclo-[3,2,1]-octan in einer Ausbeute von 9o%. In analoger Weise läßt sich das 4-Hydroxy-cyclohexanon zum cyclischen Halbketal des 4-Hydroxy-cycloheptanons homologisieren, wobei die Ausbeute ebenfalls 9o% beträgt.

Die hier für eine Homologisierung so außergewöhnlich hohen Ausbeuten sind nach Ansicht D o e r i n g s auf die günstige Stellung der 4-ständigen Hydroxygruppe zurückzuführen, die die Carbonylgruppe aktiviert. Es handelt sich hierbei um eine intramolekulare Katalyse durch ein alkoholisches Hydroxyl, was nach den Arbeiten von H. M e e r w e i n und W. B u r n e l e i t[27] (vergl.S. 41) über die katalytische Einwirkung von Wasser und Alkoholen auf die Aceton-Diazomethan-Homologisierungsreaktion durchaus verständlich erscheint.

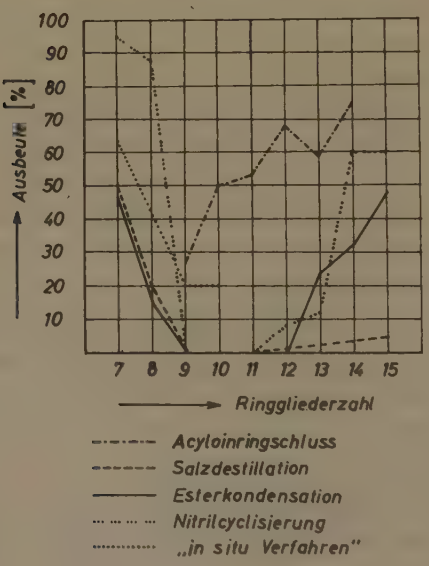
Die Durchführung der Ringerweiterung beim Cyclopentanon[2o] zeigte, daß hier das Cyclohexanon übersprungen wird; d.h., daß es aufgrund seiner größeren Reaktionsfähigkeit im Vergleich zu den anderen Ketonen sofort weiterreagiert unter Bildung des Cycloheptanons.

Der Schritt vom Cyclobutanon zum Cyclopentanon wurde noch nicht untersucht; während man die Synthese des Cyclopropanons bzw. Cyclobutanons aus Keten[28] mit Diazomethan formal als Anfangsglied dieser Ringerweiterungsreaktionen betrachten kann.

Ueber die Reaktion bei höheren Ketonen ist bis jetzt noch recht wenig bekannt. Lediglich O. P a u l i [29] berichtete über die Reaktionsgeschwindigkeit der Ketone, daß diese vom Cyclohexanon zum Cyclooctanon stark abnimmt und beim Cyclopentadecanon den Wert des Cycloheptanons wieder erreicht; über die entstehenden Produkte wurde jedoch nichts ausgesagt. H. S c h r o e d e r [3o] stellte in qualitativen Versuchen fest, daß bei den Ringketonen mit 15 bis 19 Kohlenstoffatomen die geradzahligen besser reagieren als die ungeradzahligen.

Im folgenden Diagramm sind die Ausbeuten in Abhängigkeit von der Ringgliederzahl für die wichtigsten Verfahren zur Darstellung der alicyclischen Ketone bzw. deren Derivate zusammengestellt.

Abbild. 1



Ausbeute in Abhängigkeit von der Ringgliederzahl für einige Darstellungsmethoden von cyclischen Ketonen.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß das "in situ Verfahren" sowie die durch Methanol katalysierte Umsetzung des Diazomethans zur Homologisierung cyclischer Ketone vom Typ des Cyclohexanons wenig geeignet ist und im Gebiet der sogenannten "mittleren Ringe" nur noch geringe Ausbeuten ergibt, und auch die anderen genannten Verfahren ihre Schwierigkeiten haben, erschien es von Interesse, die Homologisierung dieser Ketone

unter dem Einfluß von Lewissäuren zu untersuchen.

2. Borfluoridkatalysierte Homologisierung cycloaliphatischer Ketone mit Diazomethan [31]

Wie H. M e e r w e i n [27] am Beispiel des Acetons beobachtete, verlaufen die Reaktionen zwischen Ketonen und Diazomethan nur in Gegenwart von Katalysatoren genügend schnell. Als Katalysatoren kommen polare Stoffe wie Wasser und Alkohole oder Metallsalze wie Lithiumchlorid in Frage. H. M e e r w e i n nimmt an, daß durch Anlagerung dieser Stoffe an die Carbonylgruppe deren Dipolmoment vergrößert und somit ihre Additionsfähigkeit für das Diazomethan gesteigert wird. Lewissäuren wie Aluminiumalkoholate, Bor- und Antomonigsäureester sind nach den Erfahrungen von H. M e e r w e i n [27] als Katalysatoren für diese Reaktion nicht geeignet, obwohl sie mit Carbonylverbindungen Komplexe bilden, denn sie bewirken fast explosionsartige Zersetzung des Diazomethans.

Nach den Beobachtungen H. M e e r w e i n s erschien es wenig Erfolg versprechend, bei dieser Reaktion Bortrifluorid als Katalysator anzuwenden. Um so überraschender war jedoch die Feststellung, daß diese Substanz wie bei der Methylierung von Aminen und Alkoholen, auch hier eine große katalytische Aktivität entfaltet.

Die Durchführung der Reaktion geschieht folgendermaßen: Zur Lösung des Ketons in Aether gibt man eine geringe Menge Bortrifluoridätherat und läßt unter Rühren und Eiskühlung einen Ueberschuß an ätherischer Diazomethanlösung rasch zutropfen. Das Diazomethan wird sofort verbraucht und im Verlauf der Reaktion scheidet sich etwas Polymethylen ab. Es scheint, daß das ausgefallene Polymethylen zum Teil katalytisch die weitere Zersetzung des Diazomethans bewirkt. Diese von der Oberfläche vieler fester Stoffe ausgehende zersetzende Wirkung auf Diazomethan ist in der Literatur als "Siedesteincheneffekt"[32] bekannt. Die einzelnen Versuche wurden deshalb in zwei bis drei Teilansätzen

von je 100 - 200 mMol Keton durchgeführt und die daraus erhaltenen Reaktionsmischungen vereinigt und gemeinsam weiterverarbeitet. Die Trennung des bei der Reaktion erhaltenen Gemisches aus homologen Ketonen erfolgte durch Vakuumdestillation mit einer Drehbandkolonne. Die erhaltenen Fraktionen wurden gaschromatographisch sowie elementaranalytisch identifiziert.

In der folgenden Tabelle wird ein Ueberblick über die Ausbeute in Abhängigkeit von der Ringgliederzahl bei den vom Cyclohexanon bis zum Cyclotetradecanon Schritt für Schritt durchgeführten Ringerweiterungsreaktion gegeben.

Tabelle II

Ausgangsketon n a)	CH_2N_2-Lösg. cm^3 b)	Ausbeute in Prozenten an homologen Ketonen: Ausgangsketon n	n + 1	n + 2	n + 3	n + 1 c)
6	2oo	12,7	58	8,5		66
	233	8	57	17		61,6
	266	1,2	41	22,6		41,3
7	225	14,3	49,6	16		57,8
	25o	16,2	49	14		58,5
8	266	14,6	44	17		51,5
	3oo	14,7	46			54,3
9	25o	36,6	42,2	6		66,5
	275	32,8	44,5	7		65,9
	3oo	26,4	43,7	7,2		59,4
1o	286	55	24,5	3,3		54,2
	314	58	25,6	3,6		6o,6
11	3oo	67,6	13,3	3,2		4o,8
12	268	42,3	26,4	8	5,5	45,6
	45o	29	21,4	7,8	9	3o
	6oo	24,7	23	8,6	9,9	3o,6
13	3oo	42	16,7	16,4	2,5	28,6
14	333	15,7	28,5	7,9		33,8

a): n = Kohlenstoffatomzahl des Ausgangsketons

b): cm^3 ätherische Diazomethanlösung (ca.o,65 m) pro 1oo mMol Keton

c): Ausbeute an homologem Keton (n + 1), bezogen auf die umgesetzte Menge an Ausgangsketon.

Die Darstellung des Cycloheptanons aus Cyclohexanon verläuft nach diesem Verfahren mit 58 % nahezu mit der gleichen Ausbeute wie nach der "in situ - Methode" (K o h l e r 63%,

K a a r s e m a k e r 6o %). Mit zunehmendem Verhältnis Diazomethan zu eingesetztem Keton sinkt die Ausbeute an Cycloheptanon, dafür entsteht jedoch mehr Cyclooctanon. Bei einer weiteren Steigerung der zugegebenen Diazomethanmenge müßte demnach überwiegend Cyclooctanon entstehen.

Die Ringerweiterung des Cycloheptanons verläuft mit ca. 5o % zu Cyclooctanon und liefert somit höhere Ausbeuten als das "in situ Verfahren" (K o h l e r 45%, K a a r s e - m a k e r 3o %, S o c h a 26,7 %). Außerdem werden noch ca. 15 % Cyclononanon als Nebenprodukt gebildet.

Die Ueberlegenheit der bortrifluoridkatalysierten Reaktion zeigt vor allem der vom Cyclooctanon zum Cyclononanon führende Reaktionsschritt, der mit 46 % Ausbeute alle bisher bekannten Verfahren bei weitem übertrifft. Die "in situ Methode" liefert in diesem Falle 11 % (C o p e), 15 % (K a a r s e m a k e r) bzw. 2o % (K o h l e r). Nach den gängigen Ringschlußverfahren ist das Cyclononanon nur schwer zugänglich: Nach der Ziegler-Methode werden ca. 1% Cyclononanon, durch Acyloinringschluß nur ca. 29 % Cyclononanolon erhalten, dessen Reduktion zum Keton auch nicht quantitativ verläuft. Auch bei dem vom Cyclooctanon zum Cyclononanon führenden Reaktionsschritt wird das nächst höhere Homologe noch in guter Ausbeute erhalten (17 %).

Die große katalytische Wirksamkeit des Bortrifluorids zeigt sich in Vergleichsversuchen, die mit Cyclooctanon durchgeführt wurden, und bei denen ohne Zusatz von Bortrifluoridätherat überhaupt keine Reaktion erkennbar war. Weder bei sofortiger Aufarbeitung, noch nach 7-tägigem Stehen des Ansatzes bei ca. 12° C konnte in der Reaktionsmischung Cyclononanon nachgewiesen werden. Durch Destillation wurde in beiden Fällen 95% des eingesetzten Cyclooctanons zurückerhalten.

Cyclodecanon wird aus Cyclononanon in praktisch derselben Ausbeute (44,5%) erhalten wie Cyclononanon aus Cyclooctanon. Durch Vergrößerung der zugegebenen Diazomethanmenge läßt sich die Ausbeute nur unwesentlich steigern, auch werden keine größeren Mengen Cycloundecanon gebildet. Die "in situ Methode" liefert in diesem Fall ebenfalls nur Ausbeuten von ca. 2o% +).

+) Vergl. die Anmerkung auf S.14

Ueber die Anwendung der "in situ Methode" auf die folgenden, höheren Ketone ist in der Literatur nichts bekannt, sodaß sich hier keine Vergleiche zwischen den beiden Verfahren ziehen lassen.

Beim Cyclodecanon und Cycloundecanon beobachtet man auch bei der Bortrifluoridmethode ein Abfallen der Ausbeuten über 25,6 auf 13,3 %. Man durchläuft also auch hier im Gebiet der sogenannten "mittleren Ringe" ein, wenn auch nicht ganz so stark ausgeprägtes Ausbeuteminimum. Dieses Minimum, das bei den anderen Methoden beim 9- bis zum 13-Ring liegt, ist hier jedoch zum 12-Ring verschoben, was insofern günstig ist, da das Cyclododecanon heute technisch bequem über das Butadien zugänglich ist[33)34)].

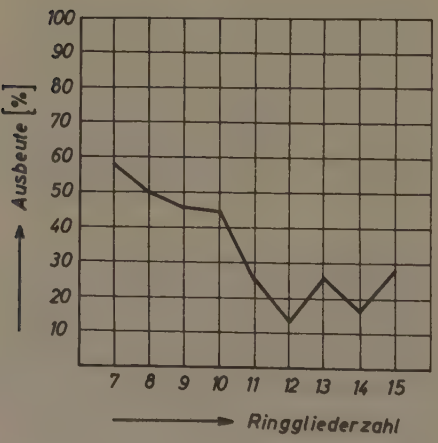
Bei der Bildung des Cyclotridecanons aus Cyclododecanon findet wieder eine Ausbeutesteigerung auf das Doppelte (26,4 % Ausbeute an Cyclotridecanon) des Minimalwertes bei der vorhergehenden Stufe statt; außerdem läßt sich vom Cyclododecanon ab aus dem Reaktionsgemisch neben dem einfach und doppelt ringerweiterten Homologen auch noch das um drei Methylengruppen erweiterte Ringketon durch Destillation erfassen, das bei den kleineren Ringen nur noch gaschromatographisch nachgewiesen werden konnte.

Diese Bildung der höheren Ringe in größerer Menge spricht für eine erhöhte Reaktionsfähigkeit der Ketone vom Cyclododecanon ab. Es wurde deshalb versucht, wie schon beim Cyclohexanon, durch größere Diazomethanmengen vom Cyclododecanon aus ohne Isolierung des zunächst entstehenden Cyclotridecanons gleich zum 14- oder 15-gliedrigen Ring zu kommen. Zu diesem Zweck wurde das Cyclododecanon mit dem Dreifachen der für einen Schritt üblichen Diazomethanmenge umgesetzt, im Verlauf der Reaktion zweimal vom ausgeschiedenen Polymethylen abfiltriert und der mit dem Diazomethan eingebrachte Aether größtenteils abdestilliert. Dieser Versuch zeigte jedoch, daß auf diese Weise nur eine unwesentliche Verschiebung der Ausbeute zu Gunsten der höheren Homologen eintritt. Da aber eine weitaus geringere Menge Ausgangsketon zurückerhalten wurde, muß

angenommen werden, daß ein Teil der erwünschten Reaktionsprodukte sofort zu höheren, im Destillationsrückstand enthaltenen Produkten weiterreagierte.

An der Ausbeutekurve (vergl. das folgende Diagramm) beobachtet man bei den Ketonen, die rechts vom Minimum stehen, einen zickzackförmigen Verlauf, aus diesem folgt, daß Ketone mit gerader Kohlenstoffatomzahl besser reagieren als ungeradzahlige, was schon von H. S c h r o e d e r [30] gefunden wurde.
Im folgenden Diagramm sind die nach dem Bortrifluoridverfahren erhaltenen Ausbeuten in Abhängigkeit von der Ringgliederzahl wiedergegeben.

Abbild. 2



Ausbeute in Abhängigkeit von der Ringgliederzahl bei der Bortrifluorid-katalysierten Homologisierung cycloaliphatischer Ketone mittels Diazomethan.

Das nicht verbrauchte Ausgangsketon wird bei der destillativen Aufarbeitung in reiner Form zurückerhalten und kann wieder in die Reaktion eingesetzt werden. Es erscheint deshalb sinnvoll, die Ausbeuten auch auf umgesetztes Keton zu berechnen; die einzelnen Werte sind in der letzten Spalte der Tabelle II enthalten. Die so berechneten Ausbeuten liegen bis zum Cyclododecanon bei ca. 60 % und fallen dann bei den höheren Ketonen auf ca. 30 % ab.

Als Ausgangsprodukte bei den hier beschriebenen Versuchen dienten Cyclohexanon[+], Cycloheptanon[+], Cyclooctanon[+] sowie Cyclododecanon[+]. Die übrigen benötigten Ketone wurden hieraus systematisch durch Homologisierung aufgebaut.

3. Katalyse mit anderen Lewissäuren

Das unerwartet günstige Ergebnis der durch Bortrifluorid katalysierten Homologisierungsreaktionen legte den Gedanken nahe, auch andere Lewissäuren auf ihre katalytische Wirksamkeit zu untersuchen. Zunächst wurde das Verhalten einiger weiterer Borverbindungen an der Homologisierungsreaktion des Cyclooctanons geprüft, z.B. Bortrichlorid, Bortribromid, Tripropylbor, ferner Borsäureester wie Trimethyl-, Tri-n-propyl-, Trichloräthyl- oder Triphenylborat, jedoch ohne Erfolg. In Gegenwart dieser Stoffe wird lediglich das Diazomethan vollständig zu Polymethylen zersetzt und das eingesetzte Keton unverändert zurückerhalten.

Auch in Gegenwart von wasserfreiem Eisen-(III)-chlorid oder Aluminiumisopropylat konnte keine Homologisierung erzielt werden.

[+] Der BASF - Ludwigshafen/Rhein, insbesondere Herrn Prof. Dr. A. S t e i n h o f e r, sei für die Ueberlassung dieser Substanzen auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

Stoffe wie Zinkchlorid, Antimonpentachlorid oder Zinntetrachlorid, die H. M e e r w e i n [27] wegen ihrer kondensierenden Wirkung als unbrauchbar ansah, haben aber doch eine, wenn auch im Vergleich zum Bortrifluorid sehr geringe katalytische Wirksamkeit. So wurden aus Cyclooctanon mit Diazomethan in Gegenwart von Zinkchlorid ca. 25 %, mit Zinkjodid nur etwa 7 % Cyclononanon erhalten. Die Wirksamkeit von Antimonpentachlorid und Zinntetrachlorid dagegen ist noch geringer. Mit Antimonpentachlorid wurden noch ca. 7 % Cyclononanon erhalten, während mit Zinntetrachlorid die Ausbeute gaschromatographisch zu ca. o,6 % abgeschätzt wurde.

Im Gegensatz zu den bis jetzt besprochenen katalytisch unwirksamen und wenig wirksamen Lewissäuren wurden mit den wasserfreien Aluminiumhalogeniden, einigen Aluminiumalkylen[+] sowie dem Galliumchlorid brauchbare Katalysatoren gefunden. Auch Zirkontetrachlorid läßt sich gut anwenden, während Titantetrachlorid nur eine geringe katalytische Aktivität besitzt. Der Vorteil der zuletzt hier beschriebenen Katalysatoren im Vergleich zum Bortrifluorid liegt darin, daß in ihrer Gegenwart die Polymethylenbildung unterbleibt. Damit lassen sich durch Anwendung entsprechend größerer Diazomethanmengen die zwei- und dreifach homologisierten Ketone zum Hauptprodukt der Reaktion machen. Bei den durch Bortrifluorid katalysierten Ansätzen wird dagegen durch erhöhte Diazomethanzugabe keine wesentliche Verschiebung des Ausbeuteverhältnisses zu Gunsten der höheren Homologisierungsprodukte beobachtet, da in diesen Fällen der Diazomethanüberschuß vorwiegend zu Polymethylen zersetzt wird. Die günstige Wirkung des Aluminiumchlorids als Katalysator könnte darauf zurückzuführen sein, daß die bei

---

[+] Die bor- und aluminiumorganischen Verbindungen wurden dankenswerterweise von Herrn Prof. Dr. K. Z i e g l e r , Mülheim - Ruhr zur Verfügung gestellt.

einer Reaktion aus Aluminiumchlorid und Diazomethan nach L. Al ' m a s h i [35] sich bildenden Chlormethylaluminiumverbindungen ebenfalls katalytisch wirksam sind, während beim Bortrifluorid diese Nebenreaktion eben zum Polymethylen führt; die zwischendurch aber möglicherweise auftretenden niederen Boralkylverbindungen sind katalytisch unwirksam, wie der mit Tripropylbor als Katalysator durchgeführte Versuch zeigt.

Die folgende Tabelle gibt einen Ueberblick über diese am Cyclooctanon durchgeführten Versuche.

Tabelle III

Katalysator	mMol CH_2N_2 a) je 5o mMol C_8	Ausbeute b) in % an C_9	C_{1o}	C_{11}
$ZnCl_2$	6o	25		
ZnJ_2	65	7		
$AlCl_3$	7o	48	14	
	14o	2o	45	17
	21o		3o	4o
$AlBr_3$	6o	49	11	
	12o	24	43	17
	18o	6	4o	37
AlJ_3	6o	49	14	
	12o	35	34	9
	18o	1o	36	3o
$Al(C_2H_5)_3$	12o	15	4o	25
$Al(C_4H_9)_3$	12o	2o	45	24
$Al(C_2H_5)_2Cl$	13o	1o	3o	2o
$Al(C_2H_5)_2Cl + TiCl_4$	12o	3o	35	15
$GaCl_3$	7o	42	5	
$SnCl_4$	65	~ o,6		
$TiCl_4$	6o	~ 1o		
$ZrCl_4$	12o	3o	44	1o
$SbCl_5$	65	7		

a): ca. o,65 m ätherische Lösung

b): gaschromatographisch bestimmt

Es wurde nun versucht, durch Anwendung von Aluminiumchlorid als Katalysator mit größeren Diazomethanmengen die Mehrfachhomologisierung in einem Schritt und zwar in präparativen Ansätzen durchzuführen. Die Aufarbeitung erfolgte durch fraktionierte Destillation mit einer Drehbandkolonne. Diese am Cyclooctanon durchgeführten Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle IV

mMol C_8	mMol CH_2N_2	Ausbeute in % an			
		C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
400	550	20	40,5	14	
400	1000		14,5	31,5	13
400	1125		10,8	29,8	17,4
350	1450			15	24,6

Die im Vergleich zur gaschromatographischen Ausbeutebestimmung hier etwas niederer liegenden Ausbeuten sind auf Verluste bei der Destillation zurückzuführen. Auch die in den Destillationszwischenfraktionen liegenden Ketonmengen wurden nicht berücksichtigt.

Ein am Cyclododecanon durchgeführter Versuch ergab folgende Ausbeuten an Homoketonen: Cyclotridecanon (28,2%), Cyclotetradecanon (8,3%) und Cyclopentadecanon (10,3%). Im Vergleich zu einem vor kurzem von S.Z. T a j c und J. L. G o l d f a r b [36] veröffentlichten Verfahren, das die Darstellung des Exaltons in einem 7-Stufenprozess mit einer Gesamtausbeute von 16 % gestattet, ist die hier in einem Schritt mit 10 % verlaufende Bildung des Cyclopentadecanons aus dem technisch leicht zugänglichen Cyclododecanon doch noch als gut zu bezeichnen.

4. Homologisierung substituierter Cycloalkanone

Im Hinblick auf eine Synthese des ß-Methylcyclopentadecanons, des natürlichen inaktiven Moschus, wurde versucht, das aus Cyclotridecanon (vergl. S.36) leicht zugängliche α-Methylcyclotetradecanon mit Diazomethan zu erweitern. Die bei der destillativen Aufarbeitung mit einer Ausbeute von 22 % erhaltene Fraktion zeigte jedoch das gleiche Gaschromatogramm wie das aus Cyclotetradecanon und Diazoäthan erhaltene α-Methylcyclopentadecanon. Es wurde nun weiter versucht, aus dieser Fraktion mit Natriumhydrogensulfit eventuell enthaltenes ß-Methylcyclopentadecanon als Bisulfitverbindung abzutrennen; die in sehr geringer Menge abgeschiedenen Kristalle konnten jedoch nicht isoliert werden. Dieser Versuch zeigt, daß die Homologisierung 2-alkylsubstituierter Cycloalkanone bevorzugt wiederum 2-Alkylhomoketone ergibt.

Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt man bei der katalysierten Homologisierung des α-Methylcyclononanons mittels Diazomethan. Die gaschromatographische Analyse ergab eine Ausbeute von 28 % an Homoverbindungen. Die Retentionszeit dieser Probe entsprach der des α-Methylcyclodecanons, das in einem gesonderten Versuch erhalten wurde (vergl. S. 36). Eine vorgelagerte Schulter im Gaschromatogramm der aus α-Methylcyclononanon und Diazomethan erhaltenen Probe könnte auf eine geringe Menge ß-Isomeres zurückgeführt werden.

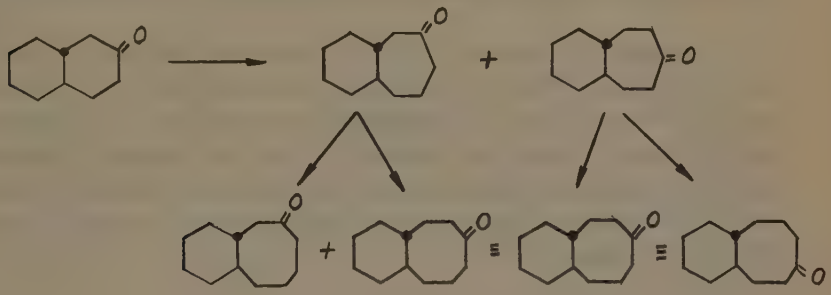
Entsprechend verläuft die Umsetzung des 2-Allylcyclohexanons mit Diazomethan in Gegenwart von Aluminiumchlorid, bei der in ca. 6o %iger Ausbeute das 2-Allylcycloheptanon entsteht

Eine analoge Reaktion führten D. W. A d a m s o n und J. K e n n e r [37] am 2-Methylcyclohexanon durch. Mit ätherischer Diazomethanlösung allein läßt sich dieses Keton überhaupt nicht homologisieren und erst nach Anwendung der "in sit Methode" wurden die isomeren Methylcycloheptanone in einer Aus beute von 37 % erhalten. Die bevorzugte Bildung des 2-substitu ierten Homocycloalkanons im Gegensatz zum 3-substituierten zei auch die von C. D. G u t s c h e [38] beschriebene Reaktion zwi schen 2-Phenylcyclohexanon und Diazomethan, die das 2-Phenylcy

heptanon mit einer Ausbeute von 37 %, das 3-Isomere dagegen nur mit 12 % liefert.

5. Homologisierung bi- und polycyclischer Ketone

Als bicyclisches Keton wurde das trans-ß-Dekalon der durch Bortrifluorid katalysierten Homologisierung unterworfen. Bei der destillativen Aufarbeitung des Ansatzes wurden zwei Fraktionen mit Ausbeuten von 49 bzw. 12 % erhalten. Das Gaschromatogramm der ersten Fraktion zeigt zwei nur unvollständig getrennte Maxima, die aufgrund elementaranalytischer Bestimmungen dem Bicyclo-[5,4,0]- undecanon-(2) bzw. -(3) zuzuordnen sind. In Uebereinstimmung mit dem folgenden Formelschema besteht Fraktion 2 auch nur aus zwei isomeren Homologen, da drei der vier formal denkbaren Isomeren identisch sind. Analyse und Molgewichtsbestimmung sprechen für das Vorliegen dieser Substanzen.



Als Beispiel eines polycyclischen Ketons wurde vor einiger Zeit von W. S. Johnson, M. Neeman und S. P. Birkeland [39] über die durch Fluoroborsäure katalysierte Homologisierung des Δ^4-Cholesten-3-on mit Diazomethan berichtet. Hierbei entsteht in 4o%iger Ausbeute das A-Homo-4a-cholesten-3-on, wobei sich bemerkenswerterweise die Methylengruppe zwischen Carbonyl und olefinische Doppelbindung unter Bildung des nichtkonjugierten Homoketons einschiebt.

II. Zur Reaktion des Diazomethans mit acyclischen Ketonen

Im Anschluß an die katalysierte Homologisierung cyclischer Ketone wurde versucht diese Reaktion auch auf einige offenkettige Ketone zu übertragen.

Wie schon erwähnt, läßt sich eine Reaktion zwischen Diazomethan und einfachen Ketonen, wie z.B. Aceton, nur durch Zugabe hydroxylhaltiger Stoffe, wie Wasser oder Alkoholen, als Katalysator erzwingen. Aus Aceton[27] entsteht dabei das asymmetrische Dimethyläthylenoxyd als Hauptprodukt (ca. 4o %) neben Methyläthylketon und geringen Mengen höherer Ketone. Mit zunehmender Kettenlänge des Ausgangsketons verschiebt sich das Ausbeuteverhältnis immer mehr zu Gunsten des Epoxyds, so daß z.B. vom Methyl-nonylketon ausgehend überhaupt kein Homoketon mehr gebildet wird[4o].

1. Katalysierte Homologisierung einfacher offenkettiger Ketone

Als erstes Beispiel eines offenkettigen Ketons wurde das Diäthylketon gewählt, das sich mit Diazomethan in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu Aethyl-n-propylketon (35 %) homologisieren läßt, daneben entstehen ca. 2o % an höheren Ketonen (Di-n-propylketon und Aethyl-n-butylketon). Einige weitere Versuche mit Methyl-alkyl-bzw.-arylketonen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle V

$$CH_3COR \xrightarrow[\text{Katal.}]{CH_2N_2} CH_3COCH_2R + CH_3CH_2COR$$

Ausgangsketon R	mMol Keton/ mMol CH_2N_2	Katalysator	Ausbeute[a] in % an Homoketonen		
			CH_3COCH_2R	CH_3CH_2COR	$CH_3COCH_2CH_2R$
$n\text{-}C_5H_{11}$	75/100	$AlCl_3$	29		16
	75/100	$Al(C_2H_5)_3$	40	10	21
$n\text{-}C_6H_{13}$	50/70	$AlCl_3$	35	16	18
	50/60	$ZrCl_4$	26	24	6
	400/600	$BF_3\ O(C_2H_5)_2$	28,5		12 [b]
C_6H_5	50/70	$AlCl_3$	50		

a): Nur gaschromatographisch bestimmt. Wegen der schwierigen Trennbarkeit hier etwas unsichere Werte

b): Destillativ getrennt

Die Durchführung der Reaktion geschieht in der gleichen Weise wie bei den alicyclischen Ketonen beschrieben. Das bei der Aufarbeitung der Reaktionslösungen erhaltene Ketongemisch wurde gaschromatographisch analysiert. Im Falle des Methyl-n-hexylketonansatzes (4oo mMol Keton/6oo mMol CH_2N_2) erfolgte die Aufarbeitung durch fraktionierte Destillation mit einer Drehbandkolonne.

Einige Zeit nach der Publikation[31] dieser Ergebnisse über die durch Lewissäuren katalysierte Ketonhomologisierung berichteten H. O. House, E. J. Grubbs und W. F. Gannon[41] über ähnliche Versuche auf diesem Gebiet. Ihre Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle VI

$$R\text{-}CO\text{-}R' \xrightarrow[BF_3]{CH_2N_2} RCOCH_2R' + RCH_2COR'$$

Ausgangsketon R	R'	Aequivalente CH_2N_2	Ausbeute an Homoketonen in % $RCOCH_2R'$	RCH_2COR'
C_6H_5	CH_3	2	8,o	28,2
$C_6H_5CH_2$	CH_3	2	28,7	7,9
n-C_3H_7	CH_3	1,1	9,61	9,38
$(CH_3)_2CH$	CH_3	1,o	3,12	1,53
$(CH_3)_3C$	CH_3	o,67	o,312	o,1o9

Diese Reaktionen wurden absichtlich mit geringem Umsatz durchgeführt, damit keine, durch Weiterreaktion der primär gebildeten Ketone mit Diazomethan bedingten Komplikationen auftreten. Hierdurch erklären sich auch die, im Vergleich zu den in Tabelle V genannten, kleineren Ausbeuten.

Aus dem Ausbeuteverhältnis $RCOCH_2R'/RCH_2COR'$ stellten die Autoren folgende Reihe für die Wanderungsfähigkeit der verschiedenen Reste auf:

$$C_6H_5- > CH_3- \sim CH_3CH_2CH_2- > (CH_3)_2CH- \sim C_6H_5CH_2- \sim (CH_3)_3C-.$$

2. α,ß-ungesättigte Ketone

Bei der nichtkatalysierten Einwirkung von Diazomethan auf α,ß-ungesättigte Ketone findet der Angriff nicht an der Carbonylgruppe sondern an der olefinischen Doppelbindung unter Bildung von Pyrazolinderivaten statt[42]. In Gegenwart von Lewissäuren tritt jedoch Homologisierung ein und die Pyrazolinbildung unterbleibt.

Als erstes Homologisierungsbeispiel wurde das Mesityloxyd gewählt. Bei der durch Aluminiumchlorid katalysierten Umsetzung des Mesityloxyds mit Diazomethan wurden gaschromatographisch 48 % Primärhomologisierungsprodukte neben 17 % zweifach homologisierter Ketone gefunden. Das Gaschromatogramm der Primärhomologisierungsprodukte zeigt zwei Maxima, deren Verhältnis zueinander sich wie 1 : 3,3 verhält.

Kernresonanz+)- und IR-Spektrum der präparativ gaschromatographisch abgetrennten Fraktion sprechen für ein Ueberwiegen des nichtkonjugierten Homoketons

$$(CH_3)_2C=CH-COCH_3 \xrightarrow[AlCl_3]{CH_2N_2} \begin{cases} (CH_3)_2C=CH-CH_2COCH_3 & \text{I} \\ (CH_3)_2C=CH-CO-CH_2CH_3 & \text{II} \end{cases}$$

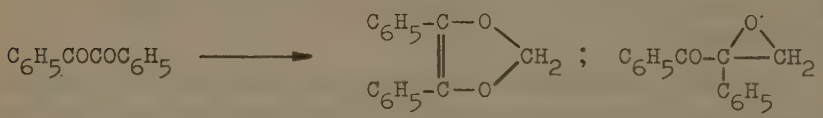
+) Für die Aufnahme und Deutung der Kernresonanzspektren bin ich Herrn Dr. H. S u h r zu Dank verpflichtet.

In Gegenwart von Bortrifluorid als Katalysator entstehen die beiden Homoketone I und II nach den Untersuchungen von H. O. House [41] in einem Verhältnis von 2,4 : 1.

Ueber ähnliche Untersuchungen an α,ß-ungesättigten Ketonen berichteten auch W. S. Johnson, M. Neeman und S. P. Birkeland [39]. Nach ihren Befunden liefern Benzalaceton und Benzalacetophenon mit Fluoroborsäure als Katalysator ebenfalls nichtkonjugiertes Homoketon.

3. α-Diketone

H. Biltz und H. Paetzold [43] berichteten 1923 erstmals über die Umsetzung von α-Diketonen mit Diazomethan. Während ohne Katalyse keine Einwirkung des Diazomethans auf Diacetyl stattfand, sollte aus Benzil der Stilbendiolmethylenäther (I) entstehen:



I II

Nach B. Eistert, G. Fink und R. Wollheim kommt diesem Produkt jedoch die Struktur eines Epoxyketons (II) zu. Nach H. O. House [41] entsteht auch aus Diacetyl in der entweder durch Methanol oder Bortrifluorid katalysierten Reaktion als Hauptprodukt in beiden Fällen das entsprechende Epoxyketon, dagegen kein Homologisierungsprodukt. Dies entspricht eigenen Erfahrungen am Diacetyl und Benzil.

III. Zur Reaktion von Diazomethanhomologen mit Ketonen

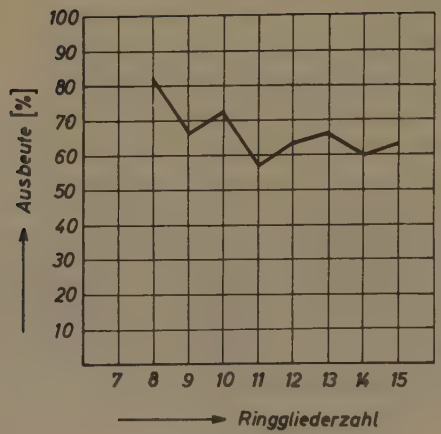
Die gut verlaufenden Homologisierungsreaktionen von Ketonen mit Diazomethan legten den Gedanken nahe, auch andere Diazoverbindungen bei dieser Reaktion einzusetzen, hierzu bot sich vor allem das Diazoäthan an.

1. Zur Reaktion des Diazoäthans mit Ketonen[45)]

Die Umsetzung von Ketonen mit Diazoäthan ist schon länger bekannt. A. P. G i r a i t i s und J. L. B u l l o c k [46)] sowie D. W. A d a m s o n und J. K e n n e r [37)] erhielten aus Aceton und aus Cyclohexanon sowohl nach der "ex situ Methode" mit freiem Diazoäthan wie der "in situ Methode" unter Anwendung der Nitroso-äthylverbindungen die methylverzweigten Homoketone. Eine Uebertragung der Reaktion auf höhergliedrige Ringketone, wie z.B. das Cyclooctanon, gelang den Autoren jedoch nicht.

Es lag nahe, auf diese Reaktion wiederum Bortrifluorid als Katalysator anzuwenden. Der am Cyclooctanon durchgeführte Versuch erbrachte jedoch keinen Erfolg; bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung konnte gaschromatographisch kein Homologisierungsprodukt nachgewiesen werden. Auch in Gegenwart von Galliumchlorid trat keine Homologisierung ein. Erst die Anwendung von wasserfreiem Aluminiumchlorid führte zu dem gewünschten Ergebnis: aus Cyclooctanon wurden mit überschüssiger Diazoäthanlösung bis zu 66 % d. Th. an α-Methylcyclononanon erhalten. Dieses gute Ergebnis veranlaßte dazu, auch andere Cycloalkanone mit Diazoäthan umzusetzen. Im folgenden Diagramm sind die Ausbeuten dieser vom Cycloheptanon bis zum Cyclotetradecanon durchgeführten Versuche aufgezeichnet.

Abbild. 3



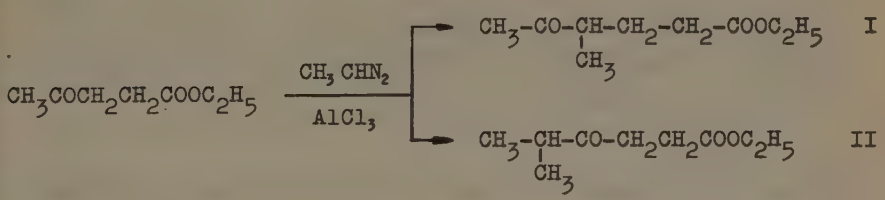
Ausbeute in Abhängigkeit von der Ringgliederzahl bei der katalysierten Homologisierung cycloaliphatischer Ketone mittels Diazoäthan.

Die Durchführung der Versuche geschieht analog wie bei der Homologisierung mit Diazomethan: Zur Lösung des Ketons in Aether gibt man eine geringe Menge wasserfreies Aluminiumchlorid und läßt unter Rühren und Eiskühlung einen Ueberschuß an ätherischer Diazoäthanlösung zutropfen. (Im allgemeinen wurde ein Verhältnis Keton : Diazoäthan wie 1 : 2 gewählt). Das Diazoäthan wird sofort verbraucht. Im Verlauf der Reaktion

erfolgt die Aufnahme etwas langsamer, sie kann durch Zugabe von weiterem Aluminiumchlorid wieder beschleunigt werden. Die Ausbeutebestimmung erfolgte gaschromatographisch, im Falle des α-Methylcyclotetradecanons auch durch fraktionierte Destillation mit einer Drehbandkolonne. Die auf diese Weise dargestellten α-methylverzweigten Cycloalkanone wurden ferner präparativ gaschromatographisch abgetrennt und durch Molekulargewichtsbestimmung, 2,4-Dinitrophenylhydrazone sowie elementaranalytisch charakterisiert.

Die katalysierte Homologisierung α,ß-ungesättigter Ketone mittels Diazoäthan verläuft, wie am Beispiel des Δ^4-Cholesten-3-on gezeigt werden konnte, wiederum unter bevorzugter Bildung des nichtkonjugierten Homoketons.

Als Beispiel eines offenkettigen Ketons wurde die Lävulinsäure mit Diazoäthan homologisiert. Lävulinsäure wurde zunächst durch Diazoäthan in ihren Aethylester umgewandelt, der ohne Isolierung mit weiterem Diazoäthan in Gegenwart von Aluminiumchlorid umgesetzt wurde. Die gaschromatographische Analyse ergab eine Ausbeute von 45 % an Homologisierungsprodukten. Das Gaschromatogramm der präparativ abgetrennten Fraktion zeigt zwei, nur unvollständig getrennte Maxima[+], die den beiden Homologisierungsprodukten gemäß der folgenden Gleichung zuzuordnen sind:



Die Untersuchung des Gemisches der Homologisierungsprodukte mittels der NMR-Spektroskopie ergibt, daß mindestens 6o % der Verbindung I vorliegen.

[+] Eine kleine, vorgelagerte Schulter wurde nicht identifiziert.

2. Zur Reaktion des Diazopropans mit Ketonen

Im Anschluß an die Homologisierungsreaktionen mit Diazoäthan wurden Versuche mit Cyclooctanon und Cyclononanon unter Anwendung von Diazopropan durchgeführt, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Tabelle VII

Ausgangsketon	mMol Keton/ mMol $CH_3CH_2CHN_2$	Ausbeute[a] an äthylverzweigtem Homoketon in %	2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp.
C_8	5o/1oo	6o	112 - 113 °C
C_9	35/7o	52	74 - 75 °C

a) gaschromatographisch bestimmt.

Die Durchführung der Versuche, sowie die Isolierung und Identifizierung der auf diesem Wege leicht zugänglichen α-Aethylhomoketone erfolgte wie bei den Homologisierungsreaktionen mit Diazoäthan.

3. Homologisierungsreaktionen mit weiteren Diazoverbindungen

Nach den mit Diazoäthan und Diazopropan durchgeführten Ringerweiterungen wurde als weitere Diazoverbindung der Diazoessigsäureäthylester in die Homologisierungsreaktion eingesetzt. Ausgehend vom Cyclooctanon erhält man dabei in der durch $AlCl_3$ katalysierten Reaktion über den ß-Ketocarbonsäureester des 9-Rings (Ausbeute ca. 2o%) bei der Verseifung das Cyclononanon

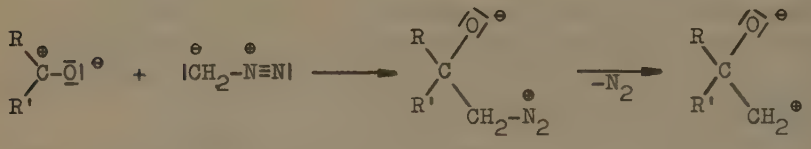
In der Literatur sind noch einige weitere Homologisierungsreaktionen mit anderen Diazoverbindungen beschrieben. So berichteten J. W. Cook, R. A. Raphael und A. J. Scott [47] über die Darstellung des 2-Isopropylcycloheptanons (31 % d. Th.) aus Cyclohexanon mit Hilfe von N-Nitroso-N-isobutylurethan, sowie C. D. Gutsche [38] über die Anwendung von N-Nitroso-N-benzylurethan zur Darstellung des 2-Phenylcycloheptanons (26 % d. Th.). D. W. Adamson und J. Kenner [37] stellten 2-n-Heptylcycloheptanon (5o % d. Th.) aus Cyclohexanon und N-Nitroso-N-n-octylurethan dar, ferner 2-δ-Carbäthoxybutylcycloheptanon aus Cyclohexanon und der N-Nitroso-N-carbäthoxyverbindung des ε-Aminocapronsäureesters. Nach K. Heyns und Mitarbb. lassen sich gewisse Spiroverbindungen aus Cyclohexanon und Diazocyclohexan [48] sowie Bisdiazocyclohexan [49] gewinnen. (Ausbeute an Homologisierungsprodukten ca. 1o% bzw. 1%).

C. D. Gutsche und T. D. Smith [5o] berichteten schließlich vor kurzem über die Homologisierung von Cycloalkanonen mit Bisdiazoalkanen, die zu interessanten bicyclischen Ringsystemen führt.

Die hier angeführten Reaktionen wurden alle nach der "in situ Methode" unter Anwendung der entsprechenden N-Nitrosoverbindungen durchgeführt, und es erscheint von Interesse, insbesondere im Hinblick auf die Ausbeute, das Katalyseverfahren auch auf solche Diazoverbindungen anzuwenden, und ferner die hier am Cyclohexanon durchgeführten Versuche auf die höheren, weniger reaktionsfähigen Cycloalkanone zu übertragen.

IV. Zur Theorie der Ketonhomologisierung

Der Mechanismus der Ketonhomologisierung wurde von F. A r n d t und B. E i s t e r t [51] aufgeklärt. Wie schon a Seite 13 angedeutet, findet zunächst ein nucleophiler Angrif des Diazomethans am Carbeniumion der aufpolarisierten Carbo- nylgruppe statt, was zur Bildung eines Diazoniumbetains(I) führt, das unter Stickstoffabspaltung in einen Molekülrest(I übergeht.



I II

Dieser Molekülrest kann sich durch anionische Wanderung von R bzw. R' zu den homologen Ketonen (a) bzw. durch "Ringschlu zum Epoxyd stabilisieren (b).

Welcher der beiden Reaktionswege bevorzugt beschritten wird, hängt von den Substituenten R und R' ab, so entstehen z.B. a

den einfachen offenkettigen Ketonen, wie schon auf Seite 3o beschrieben, hauptsächlich die entsprechenden Epoxyde; auch bei der "in situ Homologisierung" der Cycloalkanone werden noch sehr beträchtliche Mengen an Epoxyden gebildet.

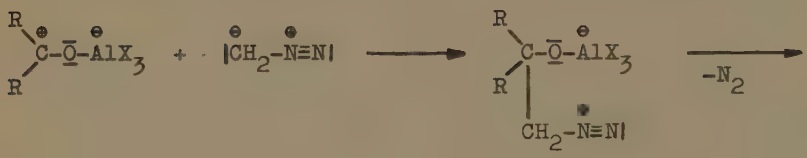
1. Zur katalysierten Ketonhomologisierung und zur Epoxydbildung

H. Meerwein und W. Burneleit [27] untersuchten erstmals den Einfluß von Katalysatoren auf die Diazomethan-Keton-Reaktion. Nach ihren Untersuchungen kommen als Katalysatoren polare Stoffe wie Wasser, Alkohole oder Metallsalze wie Lithiumchlorid in Frage. Ihre katalytische Wirksamkeit beruht nach Ansicht der Autoren darauf, daß durch Anlagerung dieser Stoffe an den Carbonylsauerstoff die Polarisation der Carbonylgruppe erhöht und somit ihre Additionsfähigkeit vergrößert wird. Dieser Effekt ist natürlich bei Lewissäuren bedeutend größer.

Eine Auswahl zwischen katalytisch wirksamen bzw. unwirksamen Lewissäuren müßte auf UV-spektroskopischem Wege möglich sein. Eigene Vorversuche über die Verschiebung der Ketonvorbande bei 288 mμ bei Zugabe wirksamer Lewissäuren scheinen diese Annahme zu bestätigen. Auf eine eingehendere Untersuchung dieses Problems wurde aus zeitlichen Gründen verzichtet.

Für die oben vertretene Ansicht sprechen auch Versuche von D. Cassimatis und B. Susz [52], die IR-spektroskopische Untersuchungen an Komplexen aus Keton und Lewissäuren durchführten und eine Abnahme des Bindungsgrades der Carbonylgruppe im Komplex im Vergleich zum freien Keton feststellten.

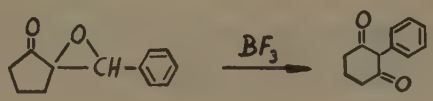
Den Mechanismus der katalysierten Homologisierung kann man folgendermaßen formulieren [53]:

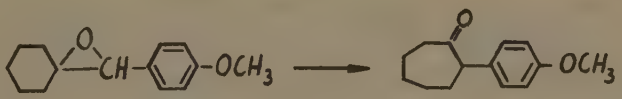


Für den nach Abspaltung von Stickstoff aus dem Diazoniumion entstehenden Molekülrest besteht wieder die Möglichkeit sich unter Wanderung von R durch Homologisierung zu stabilisieren, während der "Ringschluß" zum Epoxyd erschwert ist, da der an die Lewissäure gebundene Sauerstoff weniger nucleophil reagiert im Gegensatz zu dem bei der nichtkatalysierten Reaktion oder im Falle schwächerer Katalysatoren auftretenden Alkoholatsauerstoff. In Uebereinstimmung mit diesen Ueberlegungen konnten

beim Katalyseverfahren keine Epoxyde gefunden werden, während in den Fällen mit weniger wirksamen Katalysatoren, wie z.B. Methanol, stets das Epoxyd in beträchtlichen Mengen mitentsteht, ja mitunter zum Hauptprodukt der Reaktion wird.

Eine weitere Möglichkeit, die das Nichtauftreten von Epoxyden erklärt, wäre die Umlagerung dieser Stoffe zu homologen Ketonen unter dem Einfluß des Katalysators, was auch zu einer größeren Ausbeute im Vergleich zu anderen Homologisierungsverfahren führen würde. In der Literatur [54)55)] sind für diese Umlagerungsreaktion einige Beispiele beschrieben:





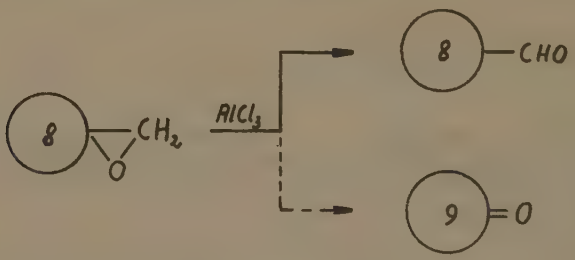
Den auf diese Weise sich umlagernden Epoxyden ist jedoch gemeinsam, daß sie negativierende Gruppen wie den Phenyl- oder den p-Methoxyphenylrest enthalten, hierdurch öffnet sich bevorzugt die Dreiringbindung zwischen Sauerstoff und dem die negativierenden Gruppen tragenden Kohlenstoffatom, was für die Homologisierung Voraussetzung ist.

Zur Prüfung, ob unter den Bedingungen der katalysierten Homologisierung ein eventuell sich bildendes Epoxyd zum homologen Keton umgelagert wird, wurde das Methylencyclooctanoxyd nach der Vorschrift von A. C. C o p e und P. E. B u r t o n [25)] dargestellt und in ätherischer Lösung unter Eiskühlung mit wasserfreiem Aluminiumchlorid umgesetzt. Die gaschromatographische Analyse des erhaltenen Reaktionsgemisches zeigte, daß unter diesen Bedingungen das Methylencyclooctanoxyd hauptsächlich zum Formylcyclooctan umgelagert wird, das durch gaschro-

matographischen Vergleich mit einem nach L. R u z i c k a und H. A. B o e k e n o o g e n [56] hergestellten Präparat identifiziert wurde. Ein kleines Maximum im Gaschromatogramm des Reaktionsgemisches kann dem Cyclononanon zugeordnet werden, doch ließ sich diese Substanz infolge zu geringer Konzentration nicht isolieren.

Auch bei den von A. C. C o p e und P. E. B u r t o n [25] am Methylencyclooctanoxyd durchgeführten Solvolyseversuchen mit Ameisensäure entsteht hauptsächlich Formylcyclooctan, dagegen kein Cyclononanon.

Bei diesen Methylencycloalkanoxyden wird also bevorzugt die zum Cycloalkylring benachbarte Kohlenstoff-Sauerstoffbindung des Dreirings gelöst, was zur Bildung des Aldehyds, nicht aber zum homologen Cycloalkanon führt.



Aufgrund dieser Versuche kann also eine mögliche Epoxydumlagerung zum homologen Keton als Hauptreaktion mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Bei den präparativ mit Aluminiumchlorid als Katalysator durchgeführten Homologisierungsreaktionen des Cyclooctanons (vergl. S. 27) konnten in den Destillationszwischenfraktionen gaschromatographisch geringe Substanzmengen nachgewiesen werden, von denen sich jedoch keine identisch erwies mit Formylcyclooctan. Auf die Identifizierung dieser Nebenprodukte wurde aus zeitlichen Gründen verzichtet.

Bei der katalysierten Homologisierung des Methylisopropylketons und des Methyl-tert.-butylketons konnten H. O. H o u s e und Mitarbb. [41] geringe Mengen an Aldehyden

gaschromatographisch nachweisen, deren Entstehen durch Umlagerung der entsprechenden Epoxyde bei der gaschromatographischen Analyse erklärt werden kann. Die Bildung von Epoxyden bei der Reaktion dieser beiden Ketone führen die Autoren auf eine sterische Hinderung zurück, wodurch das folgende Gleichgewicht

weitgehend auf die Seite des freien Ketons hin verschoben ist, sodaß der Angriff des Diazomethans nicht nur am Komplex sondern auch am freien Keton stattfindet und in diesem "unkatalysierten" Reaktionsschritt auch zum Epoxyd führt.

Ueber das Auftreten von Epoxyden bei der Homologisierung von α-Diketonen vergl. S.49

Bei den durch Lewissäuren katalysierten Ketonhomologisierungsreaktionen ist also die Epoxydbildung, von wenigen ganz speziellen Ausnahmen abgesehen, unterdrückt.

2. Substituierte Cycloalkanone

Die Homologisierung des 2-Methylcyclononanons und des 2-Methylcyclotetradecanons zeigt, daß die Reaktionsfähigkeit dieser Ketone merklich geringer ist als die der unsubstituierten, denn man erhält ausgehend vom 2-Methylcyclononanon mit Diazomethan etwa 28 % Methylcyclodecanone, gegen 45 % beim unverzweigten C_9-Keton und vom 2-Methylcyclotetradecanon das α-Methylcyclopentadecanon nur in einer Ausbeute von 22 % gegenüber 28,5 % Cyclopentadecanon aus Cyclotetradecanon. Berücksichtigt man den statistischen Effekt bei dieser Homologisierung, d.h., daß im Falle der unverzweigten Ringketone der Umlagerungsreaktion zwei gleichartige $-CH_2$-Reste zur Verfügung stehen, beim α-methylverzweigten dagegen nur ein $-CH_2$-Rest

neben einem -CH(CH_3)-Rest, so sind die Ausbeuten doch noch als gut anzusehen.

Ein weiterer Grund für die geringere Reaktionsfähigkeit dürfte in einer gewissen sterischen Hinderung der 2-ständigen Methylgruppe zu suchen sein.

In Uebereinstimmung mit der hier geäußerten Ansicht müßte die Homologisierung substituierter Ketone, die den Substituenten an einem vom Carbonyl entfernten C-Atom tragen, in besseren Ausbeuten gelingen. Dies ist in der Tat der Fall, wie die Darstellung des 4-Methylcycloheptanons (43%) bzw. des 4-Aethylcycloheptanons (53%) aus den entsprechenden Cyclohexanonderivaten zeigt[37].

3. Zur katalysierten Homologisierung mit Diazoäthan und Diazopropan

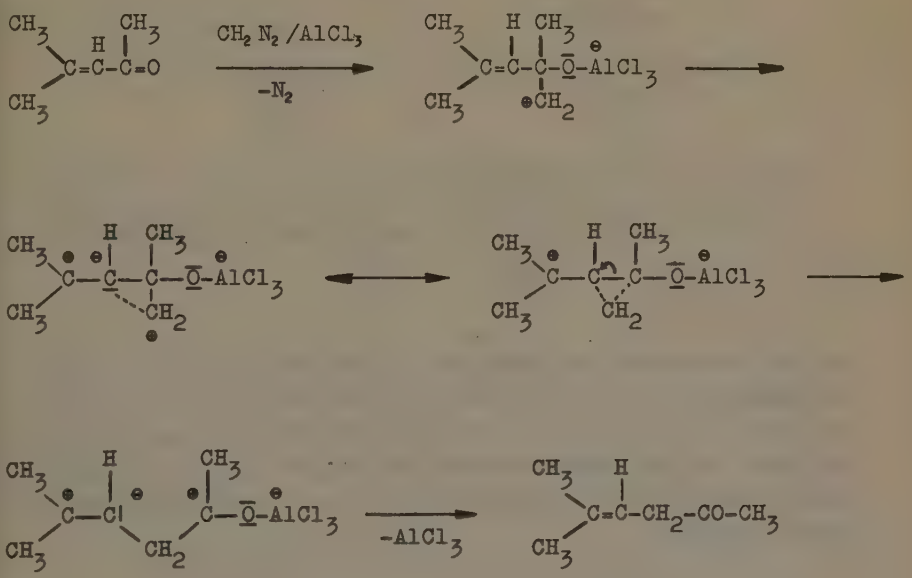
Bei der katalysierten Homologisierung der Cycloalkanone mit Diazoäthan liegen die Ausbeuten zwischen 57 und 82 %, sind also deutlich höher als bei der analogen Reaktion mit Diazomethan. Dies läßt sich auf die größere Reaktivität des Diazoäthans zurückführen[37)57]. Ein weiterer Faktor ist schließlich in einem sterischen Einfluß der Methylgruppe auf die Weiterreaktion des methylverzweigten Homoketons zu suchen, denn die Ausbeuten an höheren Homologisierungsprodukten sind sehr gering. So wurde aus Cyclotridecanon außer dem Hauptprodukt α-Methylcyclotetradecanon noch eine höhere Fraktion mit einer Ausbeute von 7 % herausdestilliert. Das Gaschromatogramm dieser Fraktion zeigt zwei nur unvollständig getrennte Maxima, bei denen es sich den elementaranalytischen Ergebnissen zufolge um α,α'- bzw. α,ß-Dimethylcyclopentadecanon handelt. Auch bei der gaschromatographischen Analyse der anderen Versuche konnte außer den als Hauptprodukt vorliegenden α-Methylhomologen jeweils noch eine höhere Fraktion -offensichtlich zweifach ringerweitertes Keton- mit einer Ausbeute unter 10 % nachgewiesen werden. Die Isolierung dieser Substanzen gelang jedoch infolge der geringen Stoffmenge nicht.

Bei den Homologisierungsansätzen mit Diazoäthan läßt sich also durch eine größere Zugabe der Diazokomponente das Ausgangsketon weitgehender in das Homoketon umwandeln, bei dem die Reaktion dann größtenteils stehen bleibt, während sich im Falle des Diazomethans das Ausbeuteverhältnis zugunsten höherer Homologisierungsprodukte verschiebt.

Die im Vergleich zu den Diazoäthanversuchen etwas niederer liegenden Ausbeuten bei den Homologisierungsreaktionen mit Diazopropan lassen sich vielleicht auf eine größere Instabilität des Diazopropans zurückführen.

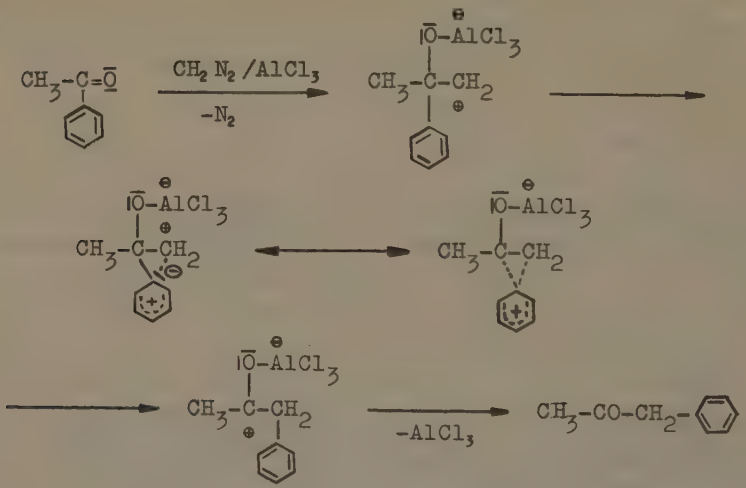
4. α,ß-ungesättigte Ketone

Die bevorzugte Wanderung der ungesättigten Isobutenylgruppe im Vergleich zur Methylgruppe bei der Homologisierung des Mesityloxyds läßt sich durch folgendes Formelschema erklären:



In analoger Weise läßt sich allgemein die überwiegende Bildung des nichtkonjugierten Homoketons bei der Homologisierung α,ß-ungesättigter Ketone mit einem Cyclopropylcarbenium-Zwischenzustand veranschaulichen. Eine ähnliche Ansicht äußern H. O. H o u s e und Mitarbb. [41], die die bevorzugte Wanderung ungesättigter Gruppen bei der Homologisierungsreaktion auf eine mögliche Ueberlappung der p-Bahnen im Uebergangszustand zurückführen.

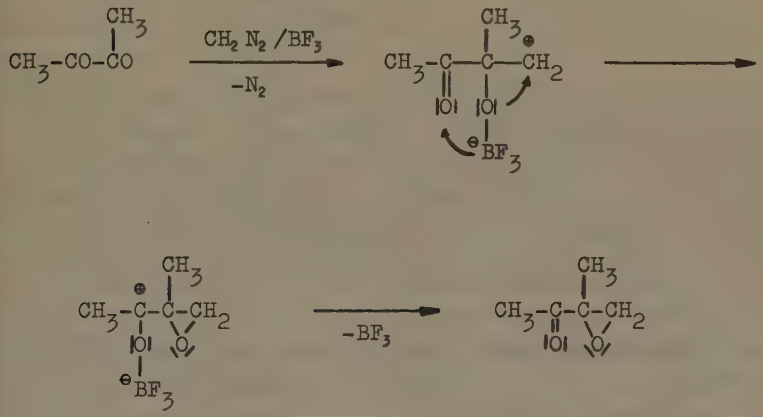
In Uebereinstimmung mit der oben vertretenen Auffassung steht auch die bevorzugte Bildung des Methylbenzylketons aus Acetophenon neben nur wenig Propiophenon (vergl. Tabellen V und VI). Diese Reaktion läßt sich folgendermaßen formulieren:



Bei der Umlagerung von Epoxyden zu Ketonen, einer der Homologisierung z.T. ähnlichen Reaktion, erklären R. E. P a r k e r und N. S. I s a a c s [58] in einer vor kurzem erschienen Arbeit die leichte Wanderung von Arylgruppen in gleicher Weise durch den Ablauf der Reaktion über einen phenoniumartigen Zwischenzustand.

5. α-Diketone

α-Diketone geben überraschenderweise bei der katalysierten Umsetzung mit Diazomethan als Hauptprodukt ein Epoxyd, dagegen kein Homologisierungsprodukt. Die Bildung des Epoxyketons könnte folgendermaßen erklärt werden: Durch Wanderung des Katalysators an die zweite, freie Carbonylgruppe ist an der ersten die Möglichkeit zum Epoxydringschluß gegeben,



während die anionische Ablösung der Methylgruppe unter Bildung des Homoketons durch die benachbarten positivierten C-Atome sicher erschwert ist.

V. Zur Reaktion des Diazomethans mit Aldehyden

Ueber die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Aldehyde berichteten erstmals E. Buchner und Th. Curtius[59] die die Reaktion zwischen Diazoessigester und Aldehyden untersuchten und dabei die Bildung der entsprechenden Ketosäuren beobachteten:

$$RCHO + N_2CHCOOR \longrightarrow RCOCH_2COOR + N_2$$

F. Schlotterbeck[60] übertrug diese Reaktion auf das Diazomethan selbst und stellte aus Benz-, Oenanth- und Isovaleraldehyd die entsprechenden Methylketone Acetophenon, Methyl-hexyl- und Methyl-iso-butylketon in Ausbeuten von über 7o % her. Die Reaktionszeiten betrugen dabei mehrere Tage.

Es wurde nun versucht, durch eine Katalyse mit Borfluoridätherat die Reaktionsdauer abzukürzen. Die bisherigen Versuche brachten jedoch keinen Vorteil gegenüber der unkatalysierten Reaktion, denn die Ausbeuten an Methylketonen sind gering: Aus Oenanthaldehyd 23,5 % Methyl-hexylketon, aus Benzaldehyd 14 % Acetophenon.

Bei der Anwendung eines weniger wirksamen Katalysators, z.B. dem Borsäuretrichloräthylester, wurde bei der am Oenanthaldehyd durchgeführten Reaktion das Diazomethan vollständig unter Polymethylenbildung zersetzt.

D. W. Adamson und J. Kenner[37] sowie R. F. Smith[61] beschreiben die Einwirkung der Diazomethanhomologen Diazoäthan, Diazopropan und Diazobutan auf Aldehyde. Die entsprechenden Alkylketone entstehen dabei in Ausbeuten von 5o-9o %, sodaß auch hier eine katalytische Beeinflußung der Reaktion sicher keine Vorteile bietet.

Zusammenfassung

Ausgehend von der durch Bortrifluorid katalysierten Methylierung von Aminen und Alkoholen wurde die durch Lewissäuren katalysierte Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Diazomethan und einigen höheren Diazoverbindungen untersucht.

Zunächst wurde die Katalysierbarkeit der Ringerweiterung alicyclischer Ketone mit Diazomethan durch Bortrifluorid untersucht. Diese Reaktion wurde vom Cyclohexanon bis einschließlich zum Cyclotetradecanon durchgeführt und dabei die Ausbeuten an homologen Ketonen bei jedem Reaktionsschritt bestimmt. Die Ausbeute nimmt vom Cycloheptanon (58%) über das Cyclooctanon (ca.5o%) zum Cyclononanon (46%) und Cyclodecanon (ca.45%) nur wenig ab. Cycloundecanon und Cyclododecanon sind dagegen nur mit einer Ausbeute von 25,6 bzw. 13,3% zu erhalten. Bei den nächst höheren Homologen macht sich ein zickzackförmiger Verlauf der Ausbeutekurve bemerkbar, aus dem ersichtlich ist, daß Ketone mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen besser reagieren, als die mit einer ungeraden. So sind Cyclotridecanon bzw. Cyclopentadecanon mit einer Ausbeute von 26,4 bzw. 28,5% aus den entsprechenden Ketonen mit gerader C-Atomzahl darstellbar, während umgekehrt Cyclotetradecanon nur in 16,7%iger Ausbeute erhältlich ist.

Weiterhin wurde eine Reihe von Lewissäuren auf ihre katalytische Wirksamkeit untersucht. Während Bortrichlorid und Bortribromid, Tripropylbor, Borsäureester, Aluminiumisopropylat und Eisen-(III)-chlorid katalytisch völlig unwirksam sind und Stoffe wie Zinkhalogenide, Zinntetrachlorid, Titantetrachlorid oder Antimonpentachlorid nur eine geringe katalytische Aktivität entfalten, sodaß ihre Anwendung als Katalysator nicht in Frage kommt, wurden mit dem Zirkontetrachlorid, den Aluminiumalkylen und den Aluminiumhalogeniden recht brauchbare Katalysatoren gefunden. Ihr Vorteil beruht darin, daß in ihrer Gegenwart kein Polymethylen gebildet wird, sodaß sich Mehrfachhomologisierungen in einem Reaktionsschritt durchführen lassen. Die Mehrfachhomologisierung wurde besonders zur Darstellung der mittleren Ringketone (C_9 bis C_{11}-Keton) aus

dem technisch leicht zugänglichen Cyclooctanon herangezogen.

α-Methylcycloalkanone lassen sich, wenn auch mit geringerer Ausbeute als unsubstituierte cyclische Ketone, homologisieren, hierbei entstehen hauptsächlich wieder die α-Methylhomologen. In analoger Weise liefert das 2-Allylcyclohexanon in guter Ausbeute das 2-isomere Cycloheptanon, wobei bemerkenswerterweise kein Angriff des Diazomethans an der olefinischen Doppelbindung stattfindet.

Aus trans-ß-Dekalon lassen sich durch Homologisierung bicyclische Systeme aufbauen, mit der Kombination 6-7-bzw. 6-8-Ring.

Als nächstes wurde die Homologisierung einiger offenkettiger Ketone wie Diäthylketon, Methyl-alkylketone und Acetophenon untersucht. Unter Anwendung von Bortrifluorid oder einigen anderen Lewissäuren wie Aluminiumchlorid, Triäthylaluminium oder Zirkontetrachlorid lassen sich mit Diazomethan ca. 25-5o% d.Th. an homologen Ketonen erhalten.

α,ß-ungesättigte Ketone, z.B. Mesityloxyd, geben bei der katalysierten Homologisierung zwei Homoketone, von denen das ß,γ-ungesättigte Keton vorwiegend gebildet wird.

Die Homologisierung der Cycloalkanone mit Diazoäthan in Gegenwart von Aluminiumchlorid führt mit Ausbeuten von ca. 6o-8o % zu den auf anderem Wege nur schwierig zugänglichen α-Methylhomologen. Auch Steroidketone, wie z.B. das Δ^4-Cholesten-3-on, sind dieser Reaktion zugänglich, wobei sich der Aethylidenrest bevorzugt zwischen Carbonylgruppe und olefinische Doppelbindung einschiebt unter Bildung des nichtkonjugierten Homoketons; auch hier findet kein Angriff der Diazoverbindung an der olefinischen Doppelbindung statt.

Offenkettige Ketoverbindungen, wie z.B. der Lävulinsäureäthylester, geben mit Diazoaethan in guten Ausbeuten die beide isomeren Homologen.

In analoger Weise lassen sich α-äthylverzweigte Cyclanone durch katalysierte Umsetzung mittels Diazopropan gewinnen. Auch Diazoessigsäureäthylester läßt sich in die Homologisierungsreaktion einsetzen.

Anschließend wird der Mechanismus der Homologisierung diskutiert. Durch Anlagerung der Lewissäure an den Carbonylsauerstoff wird die Polarisation der Carbonylgruppe erhöht und ihre Additionsfähigkeit für das Diazomethan gesteigert. Die Epoxydbildung unterbleibt bei der katalysierten Homologisierung bis auf wenige, verständliche Ausnahmen. Auch die Möglichkeit einer Epoxydumlagerung zum homologen Keton unter dem Einfluß des Katalysators wird weitgehend ausgeschlossen.

Als letztes wurde die durch Bortrifluorid katalysierte Umsetzung des Diazomethans mit Aldehyden untersucht. Die Versuche führten jedoch nicht zu dem gewünschten Erfolg, da die Ausbeuten an den entsprechenden Methylketonen wesentlich geringer sind, als für die unkatalysierte Reaktion angegeben, da ein großer Teil des Diazomethans unter Polymethylenbildung zersetzt wird. In Gegenwart eines weniger wirksamen Katalysators, dem Borsäuretrichloräthylester, erfolgte nur Polymethylenbildung.

Beschreibung der Versuche

Allgemeines

Der zur Darstellung des Diazomethans benötigte N-Nitroso-N-methylharnstoff wurde nach einer Vorschrift von F.A r n d t, L. L o e w e und S. A v a n [62] aus Harnstoff, Methylammoniumchlorid und salpetriger Säure dargestellt; er wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet und ohne Umkristallisieren weiterverarbeitet.

Die Darstellung der ätherischen Diazomethanlösung erfolgte nach "Gattermann", sie wurde über Aetzkali getrocknet, durch Watte filtriert und nochmals einige Stunden über Aetzkali stehen gelassen. Ihr Gehalt wurde nach E. K. M a r s h a l l und S. F. A c r e e [63] durch Titration mit ätherischer Benzoesäurelösung bestimmt.

Das als Katalysator verwendete Bortrifluoridätherat wurde durch Destillation gereinigt: Sdp. 124-126° (Lit.: Sdp. 125-126°).

Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Die Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt:
Ein mit Rührer und Tropftrichter versehener Dreihalskolben wurde evakuiert und mit Stickstoff gefüllt, das betreffende Keton in ätherischer Lösung vorgelegt, sowie eine geringe Menge Katalysator zugegeben; darauf wurde der Kolben durch ein mit Aetzkali gefülltes Trockenrohr verschloßen. Unter Rühren und Eiskühlung wurde die ätherische Diazomethanlösung rasch zugetropft und evtl. nochmals eine geringe Menge Katalysator zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde vom ausgefallenen Polymethylen abfiltriert (bei Anwendung von Bortrifluorid als Katalysator) und die ätherische Phase mit verdünnter Salzsäure verdünnter Sodalosung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Aether abdestilliert und das zurückbleibende Ketongemisch entweder durch fraktionierte

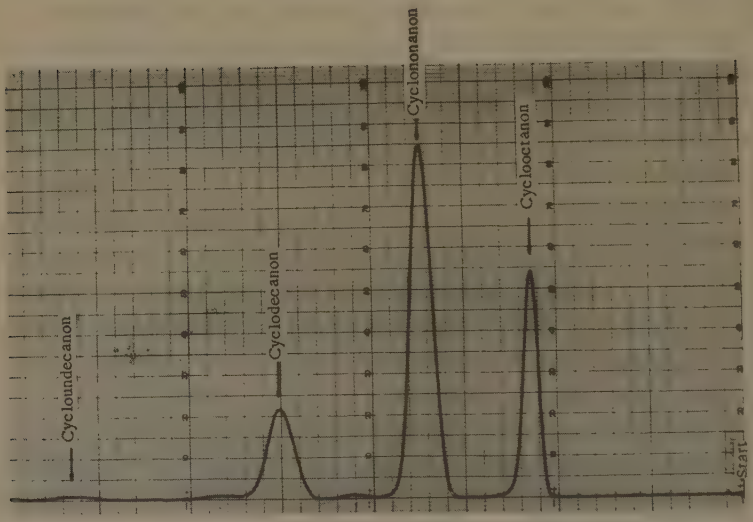
Destillation mit einer Drehbandkolonne getrennt oder aber gaschromatographisch analysiert.

Die zur Destillation verwendete Kolonne ist eine Vakuum-Drehbandkolonne nach Dr. Koch (Herstellerfirma: Ernst Haage, Mülheim/Ruhr) mit einer Kolonnenlänge von 1 m. Als Verdrängerflüssigkeit wurde bei der Destillation vom Cyclohexanon bis zum Cyclodecanon Phthalsäuredimethyl- bzw. -diäthylester verwendet; die Destillation des Cycloundecanons und die der höheren Ketone erfolgte ohne Verdrängerflüssigkeit. Da Cyclooctanon, -nonanon, -decanon, sowie Cyclododecanon und die höheren Homologen bei der Destillation im Kolonnenkopf erstarrten, wurde dieser mit warmer Luft umspült, bzw. durch eine elektrische Heizspirale erwärmt.

Die zur Identifizierung und Reinheitsprüfung angewendete Gaschromatographie wurde mit dem Gaschromatographen GC - 2 der Firma Beckman durchgeführt.
Die Bedingungen waren folgende:
Für Cyclohexanon bis Cyclododecanon: Silikonkolonne 6', 190°C, Wasserstoff als Trägergas, Druck: 25 psi. Für Cyclododecanon bis Cyclopentadecanon: Siliconkolonne 6', 220°C, Wasserstoff als Trägergas, Druck: 45 psi.
Unter diesen Bedingungen wurde eine sehr gute Trennung erreicht.

Als Beispiel sei das Gaschromatogramm eines Cyclooctanon-homologisierungsversuches wiedergegeben.

Abbild. 4



Gaschromatogramm eines Reaktionsgemisches aus Cyclooctanon (5o mMol) und Diazomethan (1oo mMol) in Gegenwart von Bortrifluorid als Katalysator. Silikonkolonne 6', 19o°C, Wasserstoff, 25 psi, Papiervorschub 96o mm/h.

Für die anderen Versuche sind die Bedingungen, unter denen die Gaschromatographie durchgeführt wurde, bei den einzelnen Beispielen angegeben.

Bei einigen Versuchen erfolgte die Ausbeutebestimmung gaschromatographisch. Dazu wurde das bei der Aufarbeitung des Ansatzes erhaltene Ketongemisch ohne Fraktionierung destillie und das Destillat analytisch gaschromatographiert. Die quanti tative Auswertung der erhaltenen Diagramme erfolgte in einige

Fällen mit einem Integrator der Firma Disc Instruments, Inc., im allgemeinen jedoch durch eine Bestimmung des Flächeninhalts unter den einzelnen Kurven, indem der auf- und der absteigende Ast der Kurve durch die Tangente ersetzt und der Inhalt des von den Tangenten und der Nullinie gebildeten Dreiecks näherungsweise der Fläche unter der Kurve gleichgesetzt wurde. Aus dem Flächenverhältnis der erhaltenen Dreiecke und der Destillatmenge wurde die Ausbeute an den einzelnen Ketonen berechnet. Zur Kontrolle dieser Bestimmungen wurden einige Testgemische bekannter Zusammensetzung (mit 2 und 3 Komponenten) analysiert. Die gute Uebereinstimmung zwischen gefundenen und vorgegebenen Konzentrationen (Fehler bei cyclischen Ketonen etwa 2 % absolut, bei offenkettigen Ketonen etwas größer) spricht für die Anwendbarkeit der Methode.

I. Zur Reaktion des Diazomethans mit cyclischen Ketonen

1. Bortrifluoridkatalysierte Homologisierung cycloaliphatischer Ketone mittels Diazomethan

a) Cyclohexanon

Versuch I: 14,7 g (15o mMol) Cyclohexanon vom Sdp. 154-155° wurden in 4o cm³ absol. Aether gelöst, 1 cm³ Bortrifluoridätherat zugegeben und 3oo cm³ ätherische Diazomethanlösung zugetropft. Im Verlauf der Reaktion wurde ein weiterer cm³ Bortrifluoridätherat zugegeben. Die ätherischen Phasen von drei gleich durchgeführten Versuchen wurden vereinigt und gemeinsam weiterverarbeitet. Zunächst wurde vom ausgefallenen Polymethylen abfiltriert und die ätherische Lösung mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen. Der nach Abdestillieren des Aethers hinterbleibende ölige Rückstand wurde wasserdampfdestilliert, das Destillat mit Aether extrahiert, die Aetherphase über Natriumsulfat getrocknet und der Aether abdestilliert. Das zurückbleibende Ketongemisch wurde im Wasserstrahlvakuum mit der Drehbandkolonne fraktioniert:

1. $Sdp._{12}$ 36-44°, Hauptteil $Sdp._{12}$ 42-44°; Cyclohexanon (Lit.: Sdp. 155°), gaschromatographisch identifiziert. 5,6 g (57,1 mMol); 12,7 % d.Th.

2. $Sdp._{12}$ 61-63,5°, Cycloheptanon (Lit.: Sdp. 179-180°) 29,1 g (26o mMol), 58 % d.Th.

3. $Sdp._{12}$ 75-77°, Cyclooctanon (Lit.: $Sdp._{12}$ 73°), 4,7 g (37,3 mMol), 8,5 % d.Th.

Zwischenfraktionen und Nachlauf 5,8 g.
Im Destillationsnachlauf konnte Cyclononanon gaschromatographisch nachgewiesen werden.

Identifizierung

Cycloheptanon: Brechungsindex: n_D^{20} : 1,4610 (Lit.[64]): n_D^{20} : 1,4610).
2,4-Dinitrophenylhydrazon (aus Aethanol): Schmp. 146-147° (Lit.[19]): Schmp. 146-147°). Der Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Vergleichspräparat (Schmp. 146-147°) zeigt keine Depression.
Ferner gaschromatographisch und IR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer authentischen Substanzprobe.

Cyclooctanon: 2,4-Dinitrophenylhydrazon (aus Aethanol): Schmp. 170-171°. Die Mischprobe mit einem authentischen Präparat (Schmp. 170-171°) zeigte keine Depression.
Außerdem gaschromatographisch und IR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer authentischen Substanzprobe.

Zwei weitere, entsprechend durchgeführte Versuche ergaben folgende Ausbeuten:

Versuch II: 44,1 g (450 mMol) Cyclohexanon, 6 x 1 cm³ Bortrifluoridätherat, 1050 cm³ Diazomethanlösung. Der Versuch wurde in 3 Teilansätzen durchgeführt.

Cyclohexanon:	3,5 g	(35,7 mMol),	8 % d.Th.
Cycloheptanon:	28,6 g	(256 mMol),	57 % d.Th.
Cyclooctanon:	9,4 g	(75 mMol),	17 % d.Th.

Zwischenfraktionen und Nachlauf: 2,85 g.

Versuch III: 44,1 g (450 mMol) Cyclohexanon, 6 x 1 cm³ Bortrifluoridätherat, 1200 cm³ Diazomethanlösung. Der Versuch wurde in 3 Teilansätzen durchgeführt:

Cyclohexanon: o,5 g (5,1 mMol), 1,1 % d.Th.
Cycloheptanon: 2o,6 g (185 mMol), 41 % d.Th.
Cyclooctanon: 12,8 g (1o2 mMol), 22,6 % d.Th.
Zwischenfraktionen und Nachlauf: 6,1 g.

b) Cycloheptanon

Versuch I: 22,4 g (2oo mMol) Cycloheptanon vom $Sdp._{12}$ 6o-61° wurden in 5o cm³ absol. Aether gelöst, 2 x 1 cm³ Bortrifluoridätherat zugegeben und 45o cm³ ätherische Diazomethanlösung zugetropft. Die ätherischen Lösungen von zwei gleich durchgeführten Versuchen wurden vereinigt und gemeinsam aufgearbeitet. Die Vakuumdestillation mit der Drehbandkolonne ergab folgende Hauptfraktionen:

1. $Sdp._{12,5}$ 62-71°, Hauptteil bei $Sdp._{12,5}$ 63,5°; Cycloheptanon (Lit.: Sdp. 179-18o°), gaschromatographisch identifiziert.
   6,4 g (57,1 mMol), 14,3 % d.Th.

2. $Sdp._{12,5}$ 77-8o°, Cyclooctanon (Lit.: $Sdp._{12}$ 73°), 25,o g (198 mMol), 49,6 % d.Th.

3. $Sdp._{12,5}$ 93-96°, Cyclononanon (Lit.: $Sdp._{12}$ 93-95°), 8,95 g (64 mMol), 16 % d.Th.

Zwischenfraktionen und Nachlauf: 3,75 g.

Die Identifizierung des Cyclooctanons und Cyclononanons erfolgte gaschromatographisch und IR-spektroskopisch durch Vergleich mit authentischen Präparaten (Cyclononanon vergl.c).

Versuch II: 44,8 g (4oo mMol) Cycloheptanon, 4 x 1 cm³ Bortrifluoridätherat; looo cm³ ätherische Diazomethanlösung. Der Versuch wurde in zwei Teilansätzen durchgeführt.

Cycloheptanon: 7,25 g (64,7 mMol), 16,2 % d.Th.
Cyclooctanon: 24,7 g (196 mMol), 49 % d.Th.
Cyclononanon: 7,7 g (55 mMol), 14 % d.Th.
Zwischenfraktionen und Nachlauf: 4,3 g.

c) Cyclooctanon

Versuch I: 18,9 g (15o mMol) Cyclooctanon wurden in 5o cm³ absol. Aether gelöst, 2 x 1 cm³ Bortrifluoridätherat zugegeben und 4oo cm³ Diazomethanlösung zugetropft. Die ätherischen Lösungen von drei gleich durchgeführten Ansätzen wurden vereinigt und gemeinsam weiterverarbeitet. Die Vakuumdestillation mit der Drehbandkolonne ergab folgende Hauptfraktionen:

1. $Sdp._{11}$ 7o-78°, Hauptteil $Sdp._{11}$ 76-78°, Cyclooctanon, gaschromatographisch identifiziert.
   8,3 g (66 mMol), 14,6 % d.Th.

2. $Sdp._{11}$ 9o-93°, Cyclononanon (Lit.: $Sdp._{12}$ 93-95°),
   27,7 g (198 mMol), 44 % d.Th.

3. $Sdp._{11}$ 1o1-1o4°, Cyclodecanon, (Lit.: $Sdp._{12}$ 1oo-1o2°),
   11,8 g (76,6 mMol), 17 % d.Th.

Zwischenfraktionen und Nachlauf: 7,8 g
Im Nachlauf konnte Cycloundecanon gaschromatographisch nachgewiesen werden.

Identifizierung:

Cyclononanon:
4,88o mg Subst.: 13,795 mg CO_2 und 5,o7o mg H_2O

$C_9H_{16}O$ (14o,22) Ber.: C : 77,o9 H : 11,5o
Gef.: C 77,15 H 11,63

Cyclononanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (aus Aethanol):
Schmp. 139-140° (Lit.[25]: Schmp. 142-143°korr.)
4,609 mg Subst.: 9,505 mg CO_2 und 2,630 mg H_2O
3,203 mg Subst.: 0,515 cm^3 N_2 ; 28°, 725 mm
$C_{15}H_{20}O_4$ (320,34) Ber.: C 56,24 H 6,29 N 17,49
Gef.: C 56,29 H 6,39 N 17,40

Oxim (aus wässrigem Aethanol): Schmp. 79 -79,5 ° (Lit.: Schmp. 79°)
Semicarbazon (aus Aethanol): Schmp. 181,5-182° (Lit.: Schmp. 183°)

Cyclodecanon: Durch gaschromatographischen und IR-spektroskopischen Vergleich mit der unter d) beschriebenen Substanz.
Cyclodecanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (aus Aethanol):
Schmp. 160-161° (Lit.[25]: Schmp. 162,2-163,6° korr.). Der Mischschmelzpunkt mit dem unter d) beschriebenen Präparat zeigte keine Depression.

Versuch II: 50,4 g (400 mMol) Cyclooctanon, 4 x 1 cm^3 Bortrifluoridätherat, 1200 cm^3 ätherische Diazomethanlösung. Dieser Versuch wurde in zwei Teilansätzen durchgeführt.
Cyclooctanon: 7,4 g (58,6 mMol), 14,7 % d.Th.
Cyclononanon: 25,9 g (185 mMol), 46 % d.Th.

Zwei weitere Versuche wurden in der gleichen Weise durchgeführt, jedoch ohne Zusatz von Bortrifluoridätherat.

Vergleichsversuch I: 12,6 g (100 mMol) Cyclooctanon wurden in 50 cm^3 absol. Aether gelöst,und unter Rühren und Eiskühlung wurden 300 cm^3 ätherische Diazomethanlösung zugetropft Die gelbe Diazomethanfarbe blieb bestehen, es trat keine Gasentwicklung ein. Die Reaktionslösungen von zwei gleich durchgeführten Versuchen wurden vereinigt und gemeinsam weiterverarbeitet. Diazomethan und Aether mußten zunächst abdestilliert werden: In den Destillationskolben wurden ca. 200 cm^3 der

Reaktionsmischung gegeben, mit 100 cm^3 Aether verdünnt und die Vorlage soweit mit Aether gefüllt, daß der Vorstoß ca. 0,5 cm in diesen eintauchte. Die Vorlage wurde in Eiswasser gestellt, durch die Apparatur ein Stickstoffstrom geleitet und das Diazomethan-Aethergemisch aus einem ca. 35-40° warmen Wasserbad abdestilliert. Mit der restlichen Reaktionslösung wurde ebenso verfahren. Auf diese Weise läßt sich das Diazomethan gefahrlos entfernen. Der hinterbleibende Rückstand ergab bei der Vakuumdestillation mit der Drehbandkolonne:
23,9 g (190 mMol) Cyclooctanon vom $Sdp._{11}$ 74-79°, Hauptteil bei $Sdp._{11}$ 77-79°. Das sind 95 % des eingesetzten Cyclooctanons. Im Destillationsnachlauf (1,0 g) konnte nur noch Cyclooctanon, dagegen kein Cyclononanon gaschromatographisch nachgewiesen werden.

Vergleichsversuch II: Dieser Versuch wurde in der gleichen Weise, wie der vorhergehend beschriebene, durchgeführt. Die Reaktionsmischung wurde darauf 7 Tage bei ca. 12°C aufbewahrt, danach wurde wie oben weiterverfahren.
Die Destillation mit der Drehbandkolonne ergab:
24,0 g (190 mMol) Cyclooctanon vom $Sdp._{11}$ 74-79°, Hauptteil bei $Sdp._{11}$ 77-79°, das sind 95 % des eingesetzten Ketons. Im Destillationsnachlauf konnte gaschromatographisch kein Cyclononanon nachgewiesen werden.

d) Cyclononanon

Versuch I: 28 g (200 mMol) Cyclononanon wurden in 50 cm^3 absol. Aether gelöst, 2 x 1 cm^3 Bortrifluoridätherat zugegeben und 500 cm^3 ätherische Diazomethanlösung zugetropft. Die ätherischen Phasen von zwei gleich durchgeführten Versuchen wurden vereinigt und gemeinsam aufgearbeitet. Die Vakuumdestillation mit der Drehbandkolonne ergab folgende Hauptfraktionen:

1. $Sdp._{13}$ 91-97°, Hauptteil $Sdp._{13}$ 94-95°, Cyclononanon, (Lit.: $Sdp._{12}$ 93-95°) gaschromatographisch identifiziert. 2o,5 g (146 mMol), 36,6 % d.Th.

2. $Sdp._{13}$ 1o5-1o9°, Cyclodecanon, (Lit.: $Sdp._{12}$ 1oo-1o2°) 26 g (169mMol), 42,2 % d.Th.

3. $Sdp._{13}$ 12o-124°, Cycloundecanon (Lit.:$Sdp._{1o}$ 1o6°), 4,o g (23,8 mMol), 6 % d.Th.

Zwischenfraktionen und Nachlauf : 4,4 g.
Im Destillationsnachlauf konnte Cyclododecanon gaschromatographisch nachgewiesen werden.

Identifizierung:

Cyclodecanon:

5,o4o mg Subst.: 14,41o mg CO_2 ; 5,22o mg H_2O

$C_{1o}H_{18}O$ (154,24) Ber.: C 77,87 H 11,76
Gef.: C 78,o2 H 11,59

Cyclodecanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (aus Aethanol):

Schmp. 16o-161° (Lit.[25]: Schmp. 162,2-163,6 korr.)
5,o71 mg Subst.: 1o,7oo mg CO_2 , 2,93o mg H_2O

2,865 mg Subst.: o,443 cm^3 N_2 , 29°, 724 mm.

$C_{16}H_{22}O_4N_4$ (334,37) Ber.: C 57,47 H 6,63 N 16,76
Gef.: C 57,58 H 6,47 N 16,65

Cycloundecanon:

Cycloundecanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (aus Aethanol):
Schmp. 148,5-149,5°

5,218 mg Subst.: 11,195 mg CO_2, 3,2oo mg H_2O

2,797 mg Subst.: o,412 cm³ N_2, 29°, 724 mm.

$C_{17}H_{24}O_4N_4$ (348,39) Ber.: C 58,6o H 6,94 N 16,o8
Gef.: C 58,54 H 6,86 N 15,86

Versuch II: 56 g (4oo mMol) Cyclononanon, 4 x 1 cm³ Bortrifluoridätherat, 1loo cm³ ätherische Diazomethanlösung. Der Versuch wurde in zwei Teilansätzen durchgeführt.

Cyclononanon: 18,35 g (131 mMol), 32,8 % d.Th.
Cyclodecanon: 27,3 g (177 mMol), 44,5 % d.Th.
Cycloundecanon: 4,7 g (28 mMol), 7 % d.Th.

Zwischenfraktionen und Nachlauf: 4,85 g.

Versuch III: 56 g (4oo mMol) Cyclononanon, 4 x 1 cm³ Bortrifluoridätherat, 12oo cm³ Diazomethanlösung. Der Versuch wurde in zwei Teilansätzen durchgeführt.

Cyclononanon: 14,75 g (1o5 mMol), 26,4 % d.Th.
Cyclodecanon: 26,9 g (175 mMol), 43,7 % d.Th.
Cycloundecanon: 4,8 g (28,6 mMol),7,2 % d.Th.

Zwischenfraktionen und Destillationsnachlauf: 9,2 g.

e) Cyclodecanon

Versuch I: 27 g (175 mMol) Cyclodecanon wurden in 5o cm³ absol.Aether gelöst, 2 x 1 cm³ Bortrifluoridätherat zugegeben und 5oo cm³ ätherische Diazomethanlösung zugetropft. Die ätherischen Phasen von zwei gleich durchgeführten Versuchen wurden gemeinsam weiterverarbeitet. Die Vakuumdestillation mit der Drehbandkolonne ergab folgende Hauptfraktionen:

1. $Sdp._{13}$ loo-11o°, Hauptteil $Sdp._{13}$ 1o7-1o8°
Cyclodecanon. (Lit.: $Sdp._{12}$ loo-1o2°),
gaschromatographisch identifiziert.
29,65 g (192,5 mMol), 55 % d.Th.

2. Sdp.$_{14}$ 123-126°, Cycloundecanon, (Lit.: Sdp.$_{10}$ 106°)
   14,4 g (85,7 mMol), 24,5 % d.Th.

3. Sdp.$_{14}$ 137-140°, Cyclododecanon, (Lit.: Sdp.$_{12}$ 125°)
   2,1 g (11,5 mMol), 3,3 % d.Th.

Zwischenfraktionen und Destillationsnachlauf: 6,1 g.
Im Destillationsnachlauf konnte Cyclotridecanon gaschromatographisch nachgewiesen werden.

Identifizierung:

Cycloundecanon: Brechungsindex: n_D^{20} : 1,4812 (Lit.[64]: n_D^{20} : 1,4810). Ferner gaschromatographisch und IR-spektroskopisch durch Vergleich mit dem unter d) beschriebenen Präparat.

Cyclododecanon: Durch gaschromatographischen und IR-spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Substanzprobe.

Versuch II: 54 g (350 mMol) Cyclodecanon, 4 x 1 cm³ Bortrifluoridätherat, 1100 cm³ ätherische Diazomethanlösung. Der Versuch wurde in zwei Teilansätzen durchgeführt.

Cyclodecanon: 31,3 g (203 mMol), 58 % d.Th.
Cycloundecanon: 15,0 g (89,3 mMol), 25,6 % d.Th.
Cyclododecanon: 2,3 g (12,6 mMol), 3,6 % d.Th.

Zwischenfraktionen und Destillationsnachlauf: 3,15 g.

f) Cycloundecanon

16,8 g (100 mMol) Cycloundecanon wurden in 50 cm³ absol. Aether gelöst, 2 x 0,5 cm³ Bortrifluoridätherat zugegeben und 300 cm³ ätherische Diazomethanlösung zugetropft. In einem weiteren Versuch wurden entsprechend 16,6 g (98,8 mMol) Cycloundecanon

und 3oo cm³ Diazomethanlösung umgesetzt. Bei diesen Versuchen trat starke Polymethylenbildung auf. Die ätherischen Phasen der beiden Ansätze wurden gemeinsam weiterverarbeitet. Die Vakuumdestillation mit der Drehbandkolonne ergab folgende Hauptfraktionen:

1. Sdp.$_3$ 74-9o°, Hauptteil Sdp.$_3$ 85-87°, Cycloundecanon, gaschromatographisch identifiziert. 22,6 g (134 mMol), 67,6 % d.Th.

2. Sdp.$_2$ 97-1o1°, Cyclododecanon (Lit.: Sdp.$_{12}$ 125°) 4,8 g (26,4 mMol), 13,3 % d.Th.

3. Sdp.$_2$ 11o-111°, Cyclotridecanon (Lit.: Sdp.$_{12}$ 138°) 1,25 g (6,4 mMol), 3,2 % d.Th.

Identifizierung:

Cyclododecanon: Durch gaschromatographischen Vergleich mit einer authentischen Substanzprobe.

Cyclododecanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (aus Aethanol): Schmp. 147-148°; nach dem Erstarren schmilzt die Substanz bei 156-157° (Lit.[6]: Schmp. 153°). Die Mischprobe mit einem authentischen Vergleichspräparat, das die gleichen Schmelzpunkte aufweist, zeigt keine Depression. Auch die Mischprobe, die zunächst bei 147-148° schmilzt, hat nach dem Erstarren einen Schmelzpunkt von 156-157°.

Cyclotridecanon: Die Identifizierung erfolgte gaschromatographisch und IR-spektroskopisch mit dem unter g) beschriebenen Produkt.

g) Cyclododecanon

Versuch I: 27,3 g (15o mMol) Cyclododecanon wurden in 8o cm³ absol. Aether gelöst, 2 x o,5 cm³ Bortrifluoridätherat zuge-

geben und 4oo cm³ ätherische Diazomethanlösung zugetropft. Die Reaktionslösungen von zwei gleich durchgeführten Versuchen wurden gemeinsam weiterverarbeitet. Die Vakuumdestillation mit der Drehbandkolonne ergab folgende Hauptfraktionen:

1. Sdp.$_3$ 75-1o5°, Hauptteil Sdp.$_3$ 1o2-1o4°, Cyclododecanon, gaschromatographisch identifiziert. 23,1 g (127 mMol), 42,3 % d.Th.

2. Sdp.$_3$ 113,5-117°, Cyclotridecanon, (Lit.: Sdp.$_{12}$ 138°) 15,5 g (79 mMol), 26,4 % d.Th.

3. Sdp.$_3$ 127-13o°, Cyclotetradecanon, (Lit.: Sdp.$_{12}$ 156°) 5,o g (23,8 mMol), 8 % d.Th.

4. Sdp.$_3$ 137-141°, Cyclopentadecanon (Lit.: Sdp.$_{o,3}$ 12o°) 3,7 g (16,5 mMol), 5,5 % d.Th.

Zwischenfraktionen: 2,2 g.

Identifizierung

Cyclotridecanon:

4,939 mg Subst.: 14,425 mg CO_2 ; 5,4oo mg H_2O

$C_{13}H_{24}O$ (196,32) Ber.: C 79,53 H 12,32
Gef.: C 79,73 H 12,23

Cyclotridecanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (aus Aethanol): Schmp. 113-114°, nach dem Erstarren schmilzt diese Probe bei 118-119°.

4,741 mg Subst.: 1o,515 mg CO_2 ; 3,18o mg H_2O

2,981 mg Subst.: o,415 cm³ N_2 , 28°, 73o mm.

$C_{19}H_{28}O_4N_4$ (376,45) Ber.: C 6o,62 H 7,5o N 14,88
Gef.: C 6o,53 H 7,51 N 15,16

Cyclotetradecanon

Cyclotetradecanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (aus Aethanol): Schmp. 117-118°

4,985 mg Subst.: 11,24o mg CO_2, 3,43o mg H_2O

2,998 mg Subst.: o,398 cm³ N_2, 28°, 73o mm.

$C_{2o}H_{3o}O_4N_4$ (39o,47) Ber.: C 61,52 H 7,74 N 14,35
Gef.: C 61,56 H 7,7o N 14,46

Cyclopentadecanon

Cyclopentadecanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (aus Aethanol): Schmp. 1o5-1o6°. Die Mischprobe mit einem authentischen Vergleichspräparat (Schmp. 1o5-1o6°) zeigt keine Depression. Ferner durch gaschromatographischen Vergleich mit einer authentischen Probe.

Versuch II: 36,4 g (2oo mMol) Cyclododecanon, 4 x 1 cm³ Bortrifluoridätherat, 9oo cm³ Diazomethanlösung. Der Versuch wurde in zwei Teilansätzen durchgeführt.

Cyclododecanon:	1o,45 g (57,5 mMol),	29 % d.Th.
Cyclotridecanon:	8,4 g (42,9 mMol),	21,4 % d.Th.
Cyclotetradecanon:	3,25 g (15,5 mMol),	7,8 % d.Th.
Cyclopentadecanon:	4,o5 g (18,1 mMol),	9 % d.Th.

Zwischenfraktionen und Destillationsnachlauf: 7,15 g.

Versuch III: 36,4 g (2oo mMol) Cyclododecanon wurden in 1oo cm³ absol. Aether gelöst, 2 x 1 cm³ Bortrifluoridätherat zugegeben und 4oo cm³ ätherische Diazomethanlösung zugetropft. Danach wurde unter Stickstoff vom ausgefallenen Polymethylen abfiltriert und der Aether bis auf einen geringen Teil abdestilliert. Nach Zugabe von weiteren 2 x 1 cm³ Bortrifluoridätherat wurden nochmals 4oo cm³ Diazomethanlösung zugetropft. Dieser Vorgang wurde in gleicher Weise noch einmal durchgeführt. Nach der üblichen Aufarbeitung ergab die Destillation mit der Drehbandkolonne folgende Hauptfraktionen:

Cyclododecanon: 9,o g (49,5 mMol), 24,7 % d.Th.
Cyclotridecanon: 9,o g (46 mMol), 23 % d.Th.
Cyclotetradecanon: 3,6 g (17,2 mMol), 8,6 % d.Th.
Cyclopentadecanon: 4,3 g (19,7 mMol), 9,9 % d.Th.

Zwischenfraktionen und Destillationsnachlauf: 8,45 g.

b) Cyclotridecanon

Versuch I: 19,6 (1oo mMol) Cyclotridecanon wurden in 5o cm³ absol. Aether gelöst, 2 x o,5 cm³ Bortrifluoridätherat zugegeben und 3oo cm³ Diazomethanlösung zugetropft. Die ätherischen Phasen von zwei gleich durchgeführten Versuchen wurden gemeinsam weiterverarbeitet. Die Vakuumdestillation mit der Drehbandkolonne lieferte folgende Hauptfraktionen:

1. $Sdp._{2,5}$ 1o5-118°, Hauptteil $Sdp._{2,5}$ 112-115°, Cyclotridecanon, gaschromatographisch identifiziert. 16,4 g (83,5 mMol), 42 % d.Th.

2. $Sdp._{2,5}$ 124-128°, Cyclotetradecanon 7,o g (33,4 mMol), 16,7 % d.Th.

3. $Sdp._{2,5}$ 135-138°, Cyclopentadecanon 7,35 g (32,8 mMol), 16,4 % d.Th.

4. $Sdp._{2,5}$ 145-146°, Cyclohexadecanon 1,2 g (5,o5 mMol), 2,5 % d.Th.

Zwischenfraktionen : 1,95 g.

Identifizierung

Cyclotetradecanon und Cyclopentadecanon gaschromatographisch durch Vergleich mit den unter g) beschriebenen Produkten. Cyclohexadecanon wurde mit dem unter i) beschriebenen Produkt verglichen.

Versuch II: 32,2 g (164 mMol) Cyclotridecanon, 4 x o,5 cm^3 Bortrifluoridätherat, 6oo cm^3 Diazomethanlösung. Der Versuch wurde in zwei Teilansätzen durchgeführt.

Cyclotridecanon: 12,8 g (65,4 mMol), 39,8 % d.Th.
Cyclotetradecanon: 5,7 g (27,2 mMol), 16,5 % d.Th.
Cyclopentadecanon: 5,5 g (24,6 mMol), 15 % d.Th.

Zwischenfraktionen : 1,25 g.

i) Cyclotetradecanon

25,2 g (12o mMol) Cyclotetradecanon wurden in 8o cm^3 absol. Aether gelöst, 2 x o,5 cm^3 Bortrifluoridätherat zugegeben und 4oo cm^3 ätherische Diazomethanlösung zugetropft. Nach der üblichen Aufarbeitung ergab die Destillation mit der Drehbandkolonne folgende Hauptfraktionen:

1. $Sdp._{2,5}$ 12o-13o°, Hauptteil $Sdp._{2,5}$ 12o-123°, Cyclotetradecanon, gaschromatographisch identifiziert.
   3,95 g (18,8 mMol), 15,7 % d.Th.

2. $Sdp._{2,5}$ 133-136°, Cyclopentadecanon
   7,65 g (34,2 mMol), 28,5 % d.Th.

3. $Sdp._{2,5}$ 143-145°, Cyclohexadecanon
   (Lit.: $Sdp._{0,5}$ 138°)
   2,25 g (9,5 mMol), 7,9 % d.Th.

Zwischenfraktionen : 2,55 g.

Identifizierung

Cyclopentadecanon: durch gaschromatographischen Vergleich mit einer authentischen Substanzprobe.

Cyclohexadecanon:

Cyclohexadecanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (aus Aethanol):
Schmp. 102,5-103,5°
5,235 mg Subst.: 12,145 mg CO_2 , 3,770 mg H_2O
3,209 mg Subst.: 0,395 cm³ N_2 , 26°, 724 mm.

$C_{22}H_{34}O_4N_4$ (418,52) Ber.: C 63,13 H 8,19 N 13,39
Gef.: C 63,31 H 8,06 N 13,39

Molgewichtsbestimmung des Cyclohexadecanons:
11,79289 g Benzol; 0,15202 g Subst., ΔT = 0,271°
Ber.: 238,4
Gef.: 243

2. Katalyse mit anderen Lewissäuren

a) Analytische Versuche

Die Versuche wurden analog wie die anderen Homologisierungsreaktionen durchgeführt. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Ketongemisch wurde ohne Fraktionierung destilliert und die Ausbeute der einzelnen Komponenten gaschromatographisch bestimmt. (Silikonkolonne, 6', 190°, Wasserstoff, 25 psi).

Bortrichlorid: 6,3 g (50 mMol) Cyclooctanon wurden in 40 cm³ absol. Aether gelöst, ca. 1 g Bortrichlorid zugegeben und 100 cm³ 0,6 m ätherische Diazomethanlösung (60 mMol) zugetropft. Gleich zu Beginn der Reaktion setzte starke Polymethylenbildung ein. (0,6 g Polymethylen, 71 % d. Th. bezogen auf Diazomethan). Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 5,5 g Destillat vom $Sdp._{10}$ 73-74,5° erhalten, das sind 87 % des eingesetzten Cyclooctanons. Gaschromatographisch konnte kein Cyclononanon nachgewiesen werden.

Bortribromid: 6,3 g (50 mMol) Cyclooctanon in 40 cm³ absol. Aether, 0,5 cm³ Bortribromid, 100 cm³ 0,6 m Diazomethanlösung (60 mMol). Starke Polymethylenbildung (0,65 g, 77 % d. Th., bezogen auf Diazomethan). Die Destillation ergab 5,0 g Destillat vom $Sdp._9$ 70-71°, das sind 79,5 % des eingesetzten Cyclooctanons. Gaschromatographisch konnte kein Cyclononanon nachgewiesen werden.

Tripropylbor: 6,3 g (50 mMol) Cyclooctanon in 50 cm³ absol. Aether, ca. 1 cm³ Tripropylbor, 100 cm³ 0,6 m Diazomethanlösung (60 mMol). Starke Polymethylenbildung (0,8 g Polymethylen, das sind 95 % d. Th. bezogen auf Diazomethan). Die Destillation ergab 5,1 g Cyclooctanon $Sdp._{10}$ 72-74°, das sind 81 % d. Th. des eingesetzten Ketons. Gaschromatographisch konnte kein Cyclononanon nachgewiesen werden.

Borsäuretrimethylester: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 3o cm³ absol. Aether, o,5 cm³ Borsäuretrimethylester, loo cm³ o,62 m Diazomethanlösung (62 mMol). o,65 g Polymethylen, das sind 75 % d.Th. bezogen auf Diazomethan. Die Destillation ergab 5,5 g Cyclooctanon (43,6 mMol) vom $Sdp._{12}$ 78°, das sind 87 % des eingesetzten Ketons. Gaschromatographisch konnte kein Cyclononanon nachgewiesen werden.

Borsäure-tri-n-propylester: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, o,5 cm³ Borsäure-tri-n-propylester, loo cm³ o,63 m Diazomethanlösung (63 mMol). o,8 g Polymethylen, 9o,5 % d.Th. Die Destillation ergab: 5,7 g Cyclooctanon vom $Sdp._{12}$ 78-81°, das sind 9o,5 % des eingesetzten Ketons. Cyclononanon konnte nicht nachgewiesen werden.

Borsäuretrichloräthylester: 12,6 g (loo mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, o,5 g Borsäuretrichloräthylester, 2oo cm³ o,65 m Diazomethanlösung (13o mMol). 1,8 g Polymethylen (99 % d.Th.). Bei der Destillation wurden 11,1 g (88 mMol Cyclooctanon vom $Sdp._{1o}$ 75-76° zurückerhalten, das sind 88 % des eingesetzten Ketons. Cyclononanon konnte nicht nachgewiesen werden.

Borsäuretriphenylester: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, o,2 g Borsäuretriphenylester, loo cm³ o,63 m Diazomethanlösung (63 mMol). o,8 g Polymethylen (9o,5 % d.Th.). Die Destillation ergab 5,65 g Cyclooctanon (89,7 %) vom $Sdp._{12}$ 78-81°. Keine Cyclononanonbildung.

Eisen-(III)-chlorid: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, o,3 g wasserfreies Eisen-(III)-chlorid, 9o cm³ o,74 m Diazomethanlösung (64 mMol). Nach der üblichen Aufarbeitung wurden durch Destillation erhalten: 5,7 g Cyclooctanon (9o,5 % d.Th.) vom $Sdp._{11}$ 76-78°. Cyclononanon konnte nicht nachgewiesen werden.

Aluminiumisopropylat: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 3o cm³ absol. Aether, o,4 g Aluminiumisopropylat, loo cm³ o,64 m Diazomethanlösung (64 mMol). Da nach 2-tägigem Stehen des Ansatzes die gelbe Diazomethanfarbe noch nicht verschwunden war, wurde der Ansatz verworfen.

Zinkchlorid: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 4o cm³ absol. Aether, 1,5 g wasserfreies Zinkchlorid, loo cm³ o,64 m Diazomethanlösung (64 mMol). Das Diazomethan tritt nur langsam in Reaktion. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden durch Destillation erhalten: 5,9 g Destillat vom $Sdp._{1o}$ 75-1o5°. Die gaschromatographische Ausbeutebestimmung ergab:

Cyclooctanon: 64 % d. Th.
Cyclononanon: 25 % d. Th.
Cyclodecanon: Spuren.

Das Cyclononanonmaximum im Gaschromatogramm zeigt eine kleine Vorbande, die zugehörige Substanz wurde nicht identifiziert.

Zinkjodid: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, 1,1 g wasserfreies Zinkjodid, loo cm³ o,65 m Diazomethanlösung (65 mMol). Langsam verlaufende Reaktion. Bei der Destillation wurden erhalten: 5,95 g Destillat vom $Sdp._{11}$ 75-82°, Ausbeute an

Cyclooctanon: 84 % d. Th.
Cyclononanon: 7 % d. Th.

Antimonpentachlorid: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, 3 x o,5 cm³ Antimonpentachlorid, loo cm³ o,65 m Diazomethanlösung (65 mMol). Durch Destillation wurden erhalten: 5,75 g vom $Sdp._{11}$ 77-94°. Ausbeute an

Cyclooctanon: 83 % d. Th.
Cyclononanon: 7 % d. Th.
Cyclodecanon: Spuren.

Zinntetrachlorid: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, 5 x o,5 cm³ Zinntetrachlorid, loo cm³ o,65 m Diazomethanlösung (65 mMol). Die Destillation ergab: 5,35 g Destillat vom $Sdp._{11}$ 76-8o°. Gaschromatographisch konnten im Destillat ca. o,6 % d.Th. Cyclononanon nachgewiesen werden.

Titantetrachlorid: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 4o cm³ absol. Aether, o,5 cm³ Titantetrachlorid, loo cm³ o,6 m Diazomethanlösung. Die Destillation ergab: 6,8 g Destillat vom $Sdp._{1o}$ 73-1o5°. Ausbeute an Cyclononanon ca. 1o % d. Th.

Aluminiumchlorid

Versuch I: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, o,3 g wasserfreies Aluminiumchlorid, 95 cm³ o,75 m Diazomethanlösung (ca. 7o mMol). Die Reaktionslösung wurde mit verd. Salzsäure und verd. Sodalösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach Abziehen des Aethers hinterbleibende Rückstand ergab bei der Destillation (ohne Fraktionierung): 6,45 g Ketongemisch vom $Sdp._{18}$ 9o-13o°. Ausbeute an

Cyclooctanon: 24 % d. Th.
Cyclononanon: 48 % d. Th.
Cyclodecanon: 14 % d. Th.

Versuch II: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, o,45 g Aluminiumchlorid, 19o cm³ o,75 m Diazomethanlösung (ca. 14o mMol). 7,1 g Destillat vom $Sdp._{15}$ 8o-15o°. Ausbeute an

Cyclononanon: 2o % d. Th.
Cyclodecanon: 45 % d. Th.
Cycloundecanon: 17 % d. Th.

Versuch III: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, o,6 g Aluminiumchlorid, 285 cm³ o,75 m Diazomethanlösung (ca. 21o mMol). 7,68 g Destillat vom $Sdp._{15}$ 8o-2oo°. Ausbeute an

Cyclodecanon: 3o % d. Th.
Cycloundecanon: 4o % d. Th.

Aluminiumbromid

Versuch I: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, o,4 g wasserfreies Aluminiumbromid, 1oo cm³ o,6 m Diazomethanlösung. 6,1 g Destillat vom $Sdp._9$ 74-118°. Ausbeute an

Cyclooctanon: 29 % d. Th.
Cyclononanon: 49 % d. Th.
Cyclodecanon: 11 % d. Th.

Versuch II: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, o,9 g Aluminiumbromid, 2oo cm³ o,6 m Diazomethanlösung (12o mMol). 6,8 g Destillat vom $Sdp._9$ 8o-16o°. Ausbeute an

Cyclononanon: 24 % d. Th.
Cyclodecanon: 43 % d. Th.
Cycloundecanon: 17 % d. Th.

Versuch III: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, o,6 g Aluminiumbromid, 3oo cm³ o,6 m Diazomethanlösung (18o mMol). 7,2 g Destillat vom $Sdp._9$ 85-172°. Ausbeute an

Cyclononanon: 6 % d. Th.
Cyclodecanon: 4o % d. Th.
Cycloundecanon: 37 % d. Th.

Aluminiumjodid

Versuch I: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, o,5 g wasserfreies Aluminiumjodid, 95 cm³ o,65 m Diazomethanlösung (ca. 6o mMol). 6,45 g Destillat vom $Sdp._{12}$ 75-12o°. Ausbeute an

Cyclooctanon:	31 % d. Th.
Cyclononanon:	49 % d. Th.
Cyclodecanon:	14 % d. Th.

Versuch II: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, 1 g Aluminiumjodid, 19o cm³ o,65 m Diazomethanlösung (ca. 12o mMol). 6,45 g Destillat vom $Sdp._{13}$ 8o-136°. Ausbeute an

Cyclononanon:	35 % d. Th.
Cyclodecanon:	34 % d. Th.
Cycloundecanon:	9 % d. Th.

Versuch III: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, 1,2 g Aluminiumjodid, 28o cm³ o,65 m Diazomethanlösung (ca. 18o mMol). 6,6 g Destillat vom $Sdp._{13}$ 85-15o°. Ausbeute an

Cyclononanon:	1o % d. Th.
Cyclodecanon:	36 % d. Th.
Cycloundecanon:	3o % d. Th.
Cyclododecanon:	Spuren.

Triäthylaluminium: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 4o cm³ absol. Aether, 1,8 g Triäthylaluminium, 2oo cm³ o,63 m Diazomethanlösung (ca. 12o mMol). 6,9 g Destillat vom $Sdp._{1o}$ 7o-15o°. Ausbeute an

Cyclononanon:	15 % d. Th.
Cyclodecanon:	4o % d. Th.
Cycloundecanon:	25 % d. Th.

Tributylaluminium: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 4o cm³ absol. Aether, ca. 1 g Tributylaluminium, 2oo cm³ o,62 m Diazomethanlösung (ca. 12o mMol). 7,1 g Destillat vom $Sdp._9$ 73-155°. Ausbeute an

Cyclononanon: 2o % d. Th.
Cyclodecanon: 45 % d. Th.
Cycloundecanon: 24 % d. Th.

Diäthylaluminiumchlorid: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, ca. 1 cm³ Diäthylaluminiumchlorid, 2oo cm³ o,65 m Diazomethanlösung (13o mMol). 5,o g Destillat vom $Sdp._{12}$ 8o-17o°. Ausbeute an

Cyclononanon: 1o % d. Th.
Cyclodecanon: 3o % d. Th.
Cycloundecanon: 2o % d. Th.
Cyclododecanon: Spuren.

Diäthylaluminiumchlorid und Titantetrachlorid[65]:
Vorgelegt wurden 1,4 g Diäthylaluminiumchlorid und o,39 cm³ Titantetrachlorid in 4o cm³ absol. Aether, dazu wurden 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon gegeben und 2oo cm³ ca. o,6 m Diazomethanlösung (ca. 12o mMol) zugetropft. 6,6 g Destillat vom $Sdp._{1o}$ 75-155°. Ausbeute an

Cyclooctanon: 1o % d. Th.
Cyclononanon: 3o % d. Th.
Cyclodecanon: 35 % d. Th.
Cycloundecanon: 15 % d. Th.

Galliumtrichlorid: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Äether, o,6 g wasserfreies Galliumtrichlorid, 1oo cm³ o,7 m Diazomethanlösung (7o mMol). 6,o g Destillat vom $Sdp._{15}$ 82-1o2°. Ausbeute an

Cyclooctanon: 42 % d. Th.
Cyclononanon: 42 % d. Th.
Cyclodecanon: 5 % d. Th.

Zirkontetrachlorid: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, o,5 g Zirkontetrachlorid (enthält geringe Mengen Eisen-(III)-chlorid), 2oo cm³ ca. o,6 m Diazomethanlösung (ca. 12o mMol). 6,8 g Destillat vom $Sdp._9$ 77-135°. Ausbeute an

Cyclononanon:	3o % d. Th.
Cyclodecanon:	44 % d. Th.
Cycloundecanon:	1o % d. Th.

b) Präparative Versuche

Cyclooctanon

Versuch I: 5o,4 g (4oo mMol) Cyclooctanon wurden in 5o cm³ absol. Aether gelöst, 2,5 g wasserfreies Aluminiumchlorid in mehreren Portionen im Verlauf der Reaktion zugegeben und 75o cm³ o,74 m Diazomethanlösung (55o mMol) zugetropft. Die Reaktionslösung wurde mit verd. Salzsäure und verd. Sodalösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abdestillieren des Aethers zurückbleibende Ketongemisch ergab bei der Fraktionierung mit der Drehbandkolonne:

1. $Sdp._{11}$ 76- 8o°, Cyclooctanon, 1o,1 g (8o mMol), 2o % d.T
2. $Sdp._{11}$ 91-94 °, Cyclononanon, 22,7 g (162 mMol), 4o,5% d.T
3. $Sdp._{11}$ 1o2-1o5°, Cyclodecanon, 8,7 g (56,5mMol), 14 % d.T

Zwischenfraktionen und Destillationsnachlauf: 5,8 g
Destillationsrückstand: 7,9 g .

Im Destillationsnachlauf konnte Cycloundecanon gaschromatographisch nachgewiesen werden. Die Identifizierung der erhaltenen Produkte erfolgte gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischen Substanzproben.

Das Gaschromatogramm der Zwischenfraktionen und des Destillationsnachlaufs zeigt noch einige kleine zusätzliche Banden, die zugehörigen Substanzen wurden nicht identifiziert.

Versuch II: 5o,4 g (4oo mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, 7 g Aluminiumchlorid in mehreren Portionen, looo mMol Diazomethan als ätherische Lösung. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden durch Destillation mit der Drehbandkolonne erhalten:

1. $Sdp._{12}$ 93 - 96°, Cyclononanon,
   8,2 g (58,5 mMol), 14,5 % d.Th.
2. $Sdp._{13}$ 1o6-11o°, Cyclodecanon,
   19,4 g (126 mMol), 31,5 % d.Th.
3. $Sdp._{13}$ 12o-124°, Cycloundecanon,
   8,7 g (52 mMol), 13 % d. Th.

Zwischenfraktionen und Nachlauf : 8,2 g
Destillationsrückstand: 17,5 g.

Versuch III: 5o,4 g (4oo mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, 3 g Aluminiumchlorid, 15oo cm³ o,75 m Diazomethanlösung (1125 mMol). Nach der üblichen Aufarbeitung wurden durch Destillation mit der Drehbandkolonne erhalten:

1. $Sdp._{11}$ 92-95°, Cyclononanon,
   6,o5 g (43,2 mMol), 1o,8 % d. Th.
2. $Sdp._{11}$ 1o5-1o8°, Cyclodecanon,
   18,4 g (119 mMol), 29,8 % d. Th.
3. $Sdp._{11}$ 119-123°, Cycloundecanon,
   11,7 g (69,6 mMol), 17,4 % d. Th.

Zwischenfraktionen und Nachlauf: 9,85 g
Destillationsrückstand: 16,3 g.

Das Gaschromatogramm der Zwischenfraktionen und des Destillationsnachlaufs zeigt einige kleine Maxima, die dazugehörigen Substanzen wurden nicht identifiziert.

Versuch IV: 44,1 g (35o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, 3,6 g Aluminiumchlorid, 1935 cm³ o,75 m Diazomethanlösung (145o mMol). Nach der üblichen Aufarbeitung wurden durch Fraktionierung mit der Drehbandkolonne erhalten:

1. $Sdp._{12}$ 1o5-1o8°, Cyclodecanon,
   8,1 g (52,6 mMol), 15 % d.Th.

2. $Sdp._{12}$ 12o-123°, Cycloundecanon,
   14,45 g (86 mMol), 24,6 % d. Th.

Zwischenfraktionen: 4,6 g, Nachlauf : 11,3 g
Destillationsrückstand: 3o,4 g.

Cyclododecanon: 36,4 g (2oo mMol) Cyclododecanon in 15o cm³ absol. Aether, o,3 g wasserfreies Aluminiumchlorid, 45o cm³ o,7 m Diazomethanlösung (315 mMol). Nach der üblichen Aufarbeitung ergab die fraktionierte Destillation mit der Drehbandkolonne:

1. $Sdp._{2,5}$ 1o2-11o°, Cyclododecanon,
   11,5 g (63,2 mMol), 31,6 % d. Th.

2. $Sdp._{2,5}$ 116-12o°, Cyclotridecanon,
   11,o5 g (56,4 mMol), 28,2 % d. Th.

3. $Sdp._{2,5}$ 128-131°, Cyclotetradecanon,
   3,5 g (16,7 mMol), 8,3 % d. Th.

4. $Sdp._{2,5}$ 136-14o°, Cyclopentadecanon,
   4,65 g (2o,7 mMol), 1o,3 % d. Th.

Zwischenfraktionen: 3,7 g
Destillationsrückstand: 3,3 g.

Die Identifizierung erfolgte gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischen Substanzen. (Silikonkolonne, 6', 22o°, Wasserstoff, 45 psi).

3. Homologisierung substituierter Cycloalkanone

a) α-Methylcyclotetradecanon

40 g (178 mMol) α-Methylcyclotetradecanon in 100 cm³ absol. Aether, 1,2 g Aluminiumchlorid, 600 cm³ 0,7 m Diazomethanlösung (420 mMol). Nach der üblichen Aufarbeitung wurden durch Destillation erhalten:

1. $Sdp._{2,5}$ 128-131°, Hauptteil $Sdp._{2,5}$ 130°, α-Methylcyclotetradecanon 9,85 g (44 mMol), 24,7 % d. Th.

2. $Sdp._{2,5}$ 141-143°, Methylcyclopentadecanone, 9,1 g (38,2 mMol), 21,5 % d. Th.

3. $Sdp._{2,5}$ 153-155°, 5,0 g. Diese Fraktion wurde nicht identifiziert.

Zwischenfraktionen und Nachlauf: 6,4 g
Destillationsrückstand: 15,2 g.

Identifizierung

Fraktion 2 zeigt dasselbe Gaschromatogramm wie das aus Cyclotetradecanon und Diazoäthan (S.99) erhaltene α-Methylcyclopentadecanon.

2,4-Dinitrophenylhydrazon von Fraktion 2: (aus Aethanol)
Schmp. 106,5-108,5°
4,938 mg Subst.: 11,425 mg CO_2, 3,520 mg H_2O

3,029 mg Subst.: 0,376 cm³ N_2, 27°, 720 mm.

$C_{22}H_{34}N_4O_4$ (418,52) Ber.: C 63,13 H 8,19 N 13,39
Gef.: C 63,14 H 7,98 N 13,38

Molekulargewichtsbestimmung von Fraktion 2:
10,43675 g Benzol, 0,1309 g Substanz, ΔT = 0,269°
Ber.: 238,4
Gef.: 236

b) α-Methylcyclononanon

2,7 g (17,5 mMol) α-Methylcyclononanon in 3o cm³ absol. Aether, o,3 g Aluminiumchlorid, 5o cm³ o,7 m Diazomethanlösung (35 mMol). Nach der üblichen Aufarbeitung wurden durch Destillation erhalten: 2,35 g Destillat. Die Ausbeutebestimmung erfolgte gaschromatographisch (Silikonkolonne, 6', 19o°, Wasserstoff, 25 psi). Ausbeute an

α-Methylcyclononanon : 48 % d. Th.
Methylcyclodecanonen: 28 % d. Th.

Die Retentionszeit der Methylcyclodecanone entspricht der des α-Methylcyclodecanons (aus Cyclononanon und Diazoäthan, vergl. S. 95). Eine dem Methylcyclodecanonmaximum vorgelagerte Schulter könnte von einem geringen Anteil des ß-Isomeren herrühren.

c) 2-Allylcyclohexanon

5,52 g (4o mMol) Keton in 3o cm³ absol. Aether, o,1 g $AlCl_3$ und 8o cm³ Diazomethanlösung (ca. 5o mMol). Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 5,8 g Destillat vom Kp_{1o} 75-122° erhalten. Die gaschromatographische Ausbeutebestimmung ergab ca. 6o % d. Th. an 2-Allylcycloheptanon, das durch gaschromatographischen Vergleich mit einem authentischen Präparat identifiziert wurde.

4. Homologisierung bicyclischer Ketone

trans-ß-Dekalon: 3o,4 g (2oo mMol) trans-ß-Dekalon vom $Sdp._{16}$ 114-115° (n_D^{2o}: 1,4827, Lit.: n_D^{2o} : 1,4822) wurden in 5o cm³ absol. Aether gelöst, 2 x o,5 cm³ Bortrifluoridätherat zugegeben und 35o cm³ Diazomethanlösung zugetropft. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden durch Destillation mit der Drehbandkolonne erhalten:

1. $Sdp._{1o}$ 123-125°, Bicyclo-[5,4,o]-undecanon-(2) und -(3), 16,2 g (97,5 mMol), 49 % d. Th.
2. $Sdp._{1o}$ 133-134°, Bicyclo-[6,4,o]-dodecanon-(2) und -(3) 4,4 g (24,4 mMol), 12,2 % d. Th.

Zwischenfraktionen: 2,3 g Destillationsrückstand: 8,4 g

Identifizierung

Bicyclo-[5,4,o]-undecanon-(2) und -(3)

Molekulargewichtsbestimmung
11,2899 g Benzol, o,1114 g Substanz, ΔT = o,312°
Ber.: 166,25
Gef.: 162

2,4-Dinitrophenylhydrazone (aus Aethanol): Schmp. 129-145°
4,7o1 mg Subst.: 1o,18o mg CO_2, 2,73o mg H_2O

3,134 mg Subst.: o,467 cm³ N_2, 28°, 718 mm

$C_{17}H_{22}O_4N_4$ (346,38) Ber.: C 58,94 H 6,4o N 16,18
Gef.: C 59,12 H 6,5o N 15,96

Bicyclo-[6,4,o]-dodecanon-(2) und -(3)

Molekulargewichtsbestimmung
1o,491o8 g Benzol, o,1oo92 g Substanz, ΔT = o,284°
Ber.: 18o,28
Gef.: 172

2,4-Dinitrophenylhydrazone (aus Aethanol): Schmp. 125-155°
4,611 mg Subst.: 1o,13o mg CO_2, 2,75o mg H_2O

2,949 mg Subst.: o,431 cm³ N_2, 3o°, 719 mm

$C_{18}H_{24}O_4N_4$ (36o,4o) Ber.: C 59,98 H 6,71 N 15,55
Gef.: C 59,99 H 6,67 N 15,58

Die gaschromatographischen Analysen wurden an einer 6 m Kolonne mit 5,7 % Flexol 8N8 + 5,7 % Silikonöl auf Chromosorb durchgeführt (19o°, Wasserstoff, 2o psi). Bei beiden Fraktionen tritt eine Aufspaltung des Maximums in 2 Komponenten ein; Fraktion 1 zeigt zusätzlich eine kleine Schulter, die dazugehörige Substanz wurde nicht identifiziert.

II. Homologisierung acyclischer Ketone mit Diazomethan

1. Diäthylketon

6,45 g (75 mMol) Diäthylketon vom Sdp. 100° wurden in 50 cm³ absol. Aether gelöst und 0,25 g wasserfreies Aluminiumchlorid zugegeben. Unter Rühren und Eiskühlung wurden 135 cm³ 0,75 m ätherische Diazomethanlösung (100 mMol) zugetropft. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure und verdünnter Sodalösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Aether größtenteils abgezogen und der Rückstand ohne Fraktionierung destilliert:
6,55 g Destillat vom Sdp. 97-150°.
Die gaschromatographische Ausbeutebestimmung (Silikonkolonne 6', 160°, Wasserstoff, 5 psi) ergab:

Diäthylketon:	17 % d. Th.
Aethyl-n-propylketon:	35 % d. Th.
Zweifach homologisierte Ketone+):	20 % d. Th.

Die Identifizierung erfolgte gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischen Substanzproben.

2. Methyl-n-amylketon

8,55 g (75 mMol) Methyl-n-amylketon vom Sdp. 150° wurden in 30 cm³ absol. Aether gelöst, ca. 0,2 g Aluminiumchlorid zugegeben und 160 cm³ ätherische Diazomethanlösung (ca. 100 mMol) zugetropft. Aufarbeitung und Ausbeutebestimmung erfolgten wie bei Beispiel 1 beschrieben:

+) Di-n-propylketon und Aethyl-n-butylketon

6,7 g Destillat vom $Sdp._{11}$ 4o-1o5°
(Silikonkolonne, 19o°C, Wasserstoff, 1o psi).

Methyl-n-amylketon:	8 % d. Th.
Aethyl-n-amylketon:	3 % d. Th.
Methyl-n-hexylketon:	29 % d. Th.
Methyl-n-heptylketon:	16 % d. Th.

Ein weiterer Versuch wurde unter Verwendung von Triäthyl-aluminium als Katalysator durchgeführt:
8,55 g (75 mMol) Methyl-n-amylketon wurden in 3o cm³ absol. Aether gelöst, ca. o,5 g Triäthylaluminium zugegeben und 16o cm³ ätherische Diazomethanlösung zugetropft (ca. 1oo mMol). Die Zerstörung des Katalysators erfolgte durch Zugabe von Methanol. Die Aufarbeitung des Ansatzes geschah in der üblichen Weise.
9,3 g Destillat vom $Sdp._{11}$ 4o-9o°.
Ausbeuten:

Methyl-n-amylketon:	7 % d. Th.
Aethyl-n-amylketon:	1o % d. Th.
Methyl-n-hexylketon:	4o % d. Th.
Methyl-n-heptylketon:	21 % d. Th.

Die Identifizierung erfolgte gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischen Substanzproben.

3. Methyl-n-hexylketon

6,4 g (5o mMol) Methyl-n-hexylketon wurden in 3o cm³ absol. Aether gelöst, o,1 g Aluminiumchlorid zugegeben und 12o cm³ o,6 m ätherische Diazomethanlösung (ca. 7o mMol) zugetropft. Nach der üblichen Aufarbeitung ergab die Destillation (ohne Fraktionierung):
6,45 g Destillat vom $Sdp._{1o}$ 6o-11o°.
Ausbeutebestimmung und Identifizierung erfolgten gaschromatographisch (Silikonkolonne, 6', 19o°C, Wasserstoff, 1o psi).

Methyl-n-hexylketon:	5 % d. Th.
Aethyl-n-hexylketon:	16 % d. Th.
Methyl-n-heptylketon:	35 % d. Th.
Methyl-n-octylketon:	18 % d. Th.

In einem weiteren Versuch wurde Zirkontetrachlorid als Katalysator verwendet:

6,4 g (5o mMol) Methyl-n-hexylketon wurden in 3o cm³ absol. Aether gelöst, o,1 g Zirkontetrachlorid zugegeben und 1oo cm³ o,6 m ätherische Diazomethanlösung zugetropft (6o mMol). Nach der üblichen Aufarbeitung wurden durch Destillation (ohne Fraktionierung) erhalten:
6,55 g Destillat vom $Sdp._{1o}$ 6o-1o2°.
Die Ausbeutebestimmung und Identifizierung erfolgten gaschromatographisch:

Methyl-n-hexylketon:	26 % d. Th.
Aethyl-n-hexylketon:	24 % d. Th.
Methyl-n-heptylketon:	26 % d. Th.
Methyl-n-octylketon:	6 % d. Th.

Ein weiterer Versuch wurde in präparativem Maßstab unter Verwendung von Bortrifluoridätherat als Katalysator durchgeführt:

25,6 g (2oo mMol) Methyl-n-hexylketon vom Sdp. 173-174° wurden in 5o cm³ absol. Aether gelöst und o,5 cm³ Bortrifluoridätherat zugegeben. Unter Rühren und Eiskühlung wurden 55o cm³ o,6 m ätherische Diazomethanlösung (33o mMol) zugetropft. Im Verlauf der Reaktion wurden zweimal je o,5 cm³ Bortrifluoridätherat zugegeben. Ein zweiter Ansatz wurde in der gleichen Weise durchgeführt und die beiden ätherischen Lösungen vereinigt und gemeinsam weiterverarbeitet. Zunächst wurde vom ausgefallenen Polymethylen abfiltriert (3,o g, 32,5 % d.Th., bezogen auf eingesetztes Diazomethan) und die ätherische Phase mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen. Die Reaktionslösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und der Aether abdestilliert. Das zurückbleibende Ketongemisch wurde mit der Drehbandkolonne fraktioniert:

1. $Sdp._{11}$ 55-68°, Hauptteil bei $Sdp._{11}$ 59-6o°, 8,4 g Methyl-n-hexylketon, 65,5 mMol, 16,5 % d. Th.

2. $Sdp._{11}$ 76-79°, Methyl-n-heptylketon, 16,2 g, 114 mMol, 28,5 % d. Th.

3. $Sdp._{11}$ 9o-93°, Methyl-n-octylketon, 7,9 g, 5o,5 mMol, 12,7 % d. Th.

Destillationszwischenfraktionen und Nachlauf: 7 g

Die Identifizierung erfolgte gaschromatographisch.

4. Acetophenon

6 g Acetophenon (5o mMol) vom $Sdp._{1o}$ 75,5-76° wurden in 3o cm^3 absol. Aether gelöst, o,1 g Aluminiumchlorid zugegeben und 12o cm^3 o,6 m ätherische Diazomethanlösung (ca. 7o mMol) zugetropft. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden durch Destillation erhalten:
6,1 g Destillat vom $Sdp._{1o}$ 8o-11o°

Die Ausbeutebestimmung erfolgte gaschromatographisch (Silikonkolonne, 6', 19o°C, Wasserstoff, 3o psi):

Acetophenon: 8 % d. Th.
Benzylmethylketon: 5o % d. Th.

Die Identifizierung des Benzylmethylketons erfolgte gaschromatographisch durch Vergleich mit einer authentischen Vergleichsprobe.

Das Maximum des Benzylmethylketons im Gaschromatogramm zeigt nach längeren Laufzeiten hin eine Schulter, die vermutlich auf eine geringe Menge Propiophenon zurückzuführen ist. Das Gaschromatogramm zeigt noch einen höher siedenden Bestandteil (ca. 25 %) an, der nicht identifiziert wurde.

5. Mesityloxyd

9,8 g (1oo mMol) Mesityloxyd vom Sdp.$_{96}$ 66-68° wurden in 5o cm³ absol. Aether gelöst, o,6 g Aluminiumchlorid zugegeben und 2oo cm³ o,75 m ätherische Diazomethanlösung (15o mMol) zugetropft. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Ketongemisch (ohne Fraktionierung) destilliert:
9,65 g Destillat vom Sdp.$_{94}$ 7o-1o5°.
Die Ausbeutebestimmung erfolgte gaschromatographisch (Carbowaxkolonne, 13o°C, Wasserstoff, 2o psi):

Mesityloxyd	:	12 % d. Th.
1. Homologisierungsfraktion:		11 % d. Th.
		37 % d. Th.
2. Homologisierungsfraktion:		17 % d. Th.

Molekulargewichtsbestimmungen:

1. Homologisierungsfraktion:

1o,39453 g Benzol, o,o6o14 g Subst., ΔT = o,27o°
Ber.: 112,17 Gef.: 1o9

2. Homologisierungsfraktion:

1o,48198 g Benzol, o,o747o g Subst., ΔT = o,285°
Ber.: 126,19 Gef.: 127

III. Katalysierte Homologisierung mittels Diazoäthan, Diazopropan sowie Diazoessigsäureäthylester

1. Allgemeines

Der zur Darstellung des Diazoäthans benötigte N-Nitroso-N-äthylharnstoff wurde analog der Methylverbindung nach F. Arndt, L. Loewe und S. Avan[62] aus 122 g (1,5 Mol) Aethylaminhydrochlorid, 3oo g (5 Mol) Harnstoff mit salpetriger Säure (aus 11o g Natriumnitrit) hergestellt. Ausbeute ca. 5o-55 g, ca. 3o % d. Th. bezogen auf Aethylaminhydrochlorid. Er wurde zunächst auf Ton, dann im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet und ohne Umkristallisieren weiterverwendet.

Die Darstellung des Diazoäthans erfolgte in der gleichen Weise wie die des Diazomethans, jedoch wurde die Reaktionstemperatur bei ca. -1o°C gehalten. 24 g N-Nitroso-N-äthylharnstoff, 6o cm³ 4o %ige Kalilauge und 2oo cm³ Aether ergaben ca. 19o cm³ einer etwa o,55 m Diazoäthanlösung (ca. 5o % d. Th.). Die orangerote Lösung wurde 2 Stunden über Aetzkali getrocknet, durch Watte filtriert, 1/2 Stunde über Aetzkali stehen gelassen, dann mit ätherischer Benzoesäurelösung titriert und sofort eingesetzt.

Der N-Nitroso-N-propylharnstoff wurde analog wie die Methyl- bzw. Aethylverbindung aus 142 g (1,49 Mol) n-Propylaminhydrochlorid, 3oo g (5 Mol) Harnstoff mit salpetriger Säure (aus 11o g Natriumnitrit) hergestellt. Er wurde zunächst auf Ton, dann im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute: 55 g (o,42 Mol), 28 % d. Th.

Die Darstellung des Diazopropans erfolgte aus 23 g (175 mMol) N-Nitroso-N-Propylharnstoff mit 6o cm³ 4o %iger Kalilauge und 22o cm³ Aether bei ca. -1o°C. Da sich der N-Nitroso-N-propylharnstoff im Aether löst wurde die Reaktionsmischung ca. 3 Stunden unter gelegentlichem Umschütteln stehen gelassen, bis eine geringe Menge der Aetherphase nach dem Ver-

dampfen nur noch wenig festen Rückstand hinterließ. Die orangerote Aetherlösung wurde wie die anderen Diazoalkanlösungen getrocknet und mit ätherischer Benzoesäurelösung titriert.
Ausbeute: 19o cm³ o,49 m Lösung (93 mMol), 53 % d. Th.

Die Durchführung der Ansätze erfolgte in der üblichen Weise: Keton und Katalysator wurden in Aether vorgelegt und unter Rühren und Eiskühlung die Diazoalkanlösung zugetropft. Die Reaktionslösung wurde mit verd. Salzsäure, verd. Sodalösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abdestillieren des Aethers hinterbleibende Ketongemisch wurde ohne Fraktionierung destilliert, gaschromatographisch analysiert (Silikonkolonne 6') sowie präparativ gaschromatographisch getrennt.

Das für die präparative Gaschromatographie benötigte Säulenmaterial wurde folgendermaßen hergestellt: 115 g Silikonschliffett (zäh, Herk.: Fa. Roth, Karlsruhe) wurden in 9oo cm³ Trichloräthylen gelöst und mit dieser Lösung 28o g Chromosorb getränkt und unter häufigem Umrühren das Lösungsmittel abgedunstet.

2. Homologisierung mittels Diazoäthan

a) Cycloheptanon

Versuch I: 5,6 g (5o mMol) Cycloheptanon vom $Sdp._{13}$ 63° in 3o cm³ absol. Aether, 1,2 g wasserfreies Aluminiumchlorid, 1oo cm³ o,57 m ätherische Diazoäthanlösung (57 mMol). Nach der üblichen Aufarbeitung wurden durch Destillation erhalten: 5,7 g Destillat vom $Sdp._{11}$ 6o-11o°. Die gaschromatographische Ausbeutebestimmung ergab (Silikonkolonne, 6', 19o°, Wasserstoff, 25 psi):

Cycloheptanon:	3o % d. Th.
α-Methylcyclooctanon:	56 % d. Th.

Identifizierung des präparativ gaschromatographisch abgetrennten α-Methylcyclooctanons:

Molekulargewichtsbestimmung:

10,3992o g Benzol, o,o7531 g Subst., ΔT = o,263°
Ber.: 14o,22 Gef.: 139,8

α-Methylcyclooctanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (aus Aethanol): Schmp. 141-142°
4,593 mg Subst.: 9,51o mg CO_2, 2,63o mg H_2O
3,274 mg Subst.: o,523 cm³ N_2, 25°, 726 mm.

$C_{15}H_{2o}O_4N_4$ Ber.: C 56,24 H 6,29 N 17,49
Gef.: C 56,5o H 6,41 N 17,48

Versuch II: 5,6 g (5o mMol) Cycloheptanon in 3o cm³ absol. Aether, 1,5 g Aluminiumchlorid, 2o5 cm³ o,92 m Diazoäthanlösung (92 mMol). 6,55 g Destillat vom Sdp.$_{12}$ 6o-11o° Ausbeute an:

Cycloheptanon	:	ca. 2 % d. Th.
α-Methylcyclooctanon:		82 % d. Th.
Nachfraktion	:	6 % d. Th.

Die Nachfraktion wurde nicht identifiziert, vermutlich handelt es sich um zweifach homologisiertes Keton.

b) Cyclooctanon

Versuch I: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, 3 x o,5 cm³ Bortrifluoridätherat, 175 cm³ o,5 m Diazoäthanlösung (87 mMol). Nach der üblichen Aufarbeitung wurden durch Destillation erhalten: 5,95 g Cyclooctanon vom Sdp.$_{13}$ 75-8o°, Hauptteil Sdp.$_{13}$ 78-8o°, das sind 94,5 % d. Th. des eingesetzten Ketons. Ein Homologisierungsprodukt konnte gaschromatographisch nicht nachgewiesen werden.

Versuch II: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, 1 g wasserfreies Galliumtrichlorid, 17o cm³ o,56 m ätherische Diazoäthanlösung (95 mMol). Nach der üblichen Aufarbeitung ergab die Destillation: 5,8 g Cyclooctanon vom $Sdp._{15}$ 8o-85°, das sind 92 % des eingesetzten Ketons. Gaschromatographisch konnte kein Homologisierungsprodukt nachgewiesen werden.

Versuch III: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, 1,7 g wasserfreies Aluminiumchlorid, 15o cm³ o,5 m Diazoäthanlösung (75 mMol). 5,65 g Destillat vom $Sdp._{12}$ 75-1o5°. Die Ausbeutebestimmung erfolgte gaschromatographisch (Silikonkolonne, 6', 19o°, Wasserstoff, 25 psi):

Cyclooctanon	: 3o % d. Th.
α-Methylcyclononanon:	46 % d. Th.

Identifizierung des α-Methylcyclononanons:

Molekulargewichtsbestimmung:
11,2167 g Benzol, o,o82oo g Subst.: ΔT = o,245°
Ber.: 154,24 Gef.: 152,1

α-Methylcyclononanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (aus Aethanol):
Schmp. 123-124°
4,925 mg Subst.: 1o,375 mg CO_2, 2,95o mg H_2O
2,985 mg Subst.: o,464 cm³ N_2, 29°, 718 mm

$C_{16}H_{22}O_4N_4$ Ber.: C 57,47 H 6,63 N 16,76
Gef.: C 57,5o H 6,7o N 16,61

Versuch IV: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, 2,7 g Aluminiumchlorid, 2oo cm³ o,52 m Diazoäthanlösung (ca. 1oo mMol). 6,3 g Destillat vom $Sdp._{12}$ 75-115°. Ausbeute an:

Cyclooctanon	: 12 % d. Th.
α-Methylcyclononanon:	66 % d. Th.
Nachfraktion	: ca. 2 % d. Th.

Die Nachfraktion wurde nicht identifiziert.

Versuch V: 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, 6,2 g Aluminiumchlorid in mehreren Portionen, ätherische Diazoäthanlösung (18o mMol). 7,55 g Destillat vom Sdp.$_{1o}$ 95-12o°.

α-Methylcyclononanon: 57 % d. Th.
Nachfraktion : 13 % d. Th.

c) Cyclononanon

7 g (5o mMol) Cyclononanon in 3o cm³ absol. Aether, 3,5 g Aluminiumchlorid, 175 cm³ o,57 m Diazoäthanlösung (1oo mMol). 7,3 g Destillat vom Sdp.$_{12}$ 75-125°. Ausbeute (gaschromatographisch, Silikonkolonne, 6', 19o°, Wasserstoff, 25 psi):

Cyclononanon : 14 % d. Th.
α-Methylcyclodecanon: 72 % d. Th.

Identifizierung des α-Methylcyclodecanons:

Molekulargewichtsbestimmung:
1o,5233o g Benzol, o,o9176 mg Subst., Δ T = o,276°
Ber.: 168,27 Gef.: 161,o

α-Methylcyclodecanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (aus Aethanol):
Schmp. 1o4,5-1o5,5°
4,77o mg Subst.: 1o,245 mg CO_2, 2,92o mg H_2O
3,277 mg Subst.: o,489 cm³ N_2, 26°, 724 mm

$C_{17}H_{24}O_4N_4$ Ber.: C 58,6o H 6,94 N 16,o9
Gef.: C 58,63 H 6,85 N 16,23

d) Cyclodecanon

7,7 g (5o mMol) Cyclodecanon in 3o cm³ absol. Aether, 4 g Aluminiumchlorid, 2oo cm³ o,5 m Diazoäthanlösung. 7,85 g Destillat vom Sdp.$_{o,o1}$ 55-75°. Ausbeute (gaschromatographisch: Silikonkolonne, 6', 19o°, Wasserstoff, 25 psi):

Cyclodecanon : 35 % d. Th.
α-Methylcycloundecanon: 57 % d. Th.

Identifizierung des α-Methylcycloundecanons:
Molekulargewichtsbestimmung:
lo,5llo2 g Benzol, o,o858o g Subst., ΔT = o,232°
Ber.: 182,3o Gef.: 179,o

α-Methylcycloundecanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (aus Aethanol): Schmp. 127-128°
4,977 mg Subst.: lo,9oo mg CO_2, 3,12o mg H_2O
3,216 mg Subst.: o,452 cm³ N_2, 23°, 726 mm
$C_{18}H_{26}O_4N_4$ Ber.: C 59,65 H 7,23 N 15,46
Gef.: C 59,77 H 7,o2 N 15,48

e) Cycloundecanon

8,4 g (5o mMol) Cycloundecanon in 3o cm³ absol. Aether, 2,8 g Aluminiumchlorid, 2oo cm³ o,5 m Diazoäthanlösung (loo mMol). 8,75 g Destillat von Sdp.$_{o,o2}$ 67-lo2°. Ausbeute (gaschromatographisch, Silikonkolonne, 6', 19o°, Wasserstoff, 25 psi):

Cycloundecanon : 28 % d. Th.
α-Methylcyclododecanon: 63 % d. Th.

Identifizierung des α-Methylcyclododecanons
Molekulargewichtsbestimmung:
lo,47699 g Benzol, o,o9136 g Subst., ΔT = o,225°
Ber.: 196,32 Gef.: 197,3

α-Methylcyclododecanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (aus Aethanol / wenig Dioxan): Schmp. 179,5-18o,5°
4,682 mg Subst.: lo,4oo mg CO_2, 3,12o mg H_2O
2,873 mg Subst.: o,394 cm³ N_2, 25°, 722 mm
$C_{19}H_{28}O_4N_4$ Ber.: C 6o,62 H 7,5o N 14,88
Gef.: C 6o,62 H 7,46 N 14,93

f) Cyclododecanon

9,1 g (5o mMol) Cyclododecanon in 5o cm³ absol. Aether, 2 g Aluminiumchlorid, 175 cm³ o,6 m Diazoäthanlösung (ca. loo mMol). 9,6 g Destillat vom Sdp.$_{o,1}$ 8o-11o°. Ausbeute (gaschromatographisch, Silikonkolonne, 6', 22o°, Wasserstoff, 45 psi):

Cyclododecanon	:	5 % d. Th.
α-Methylcyclotridecanon:		66 % d. Th.
Nachfraktion	:	14 % d. Th.

Identifizierung des α-Methylcyclotridecanons:

Molekulargewichtsbestimmung:
lo,45o65 g Benzol, o,11o95 g Subst., ΔT = o,254°
Ber.: 21o,35 Gef.: 213,o

α-Methylcyclotridecanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (aus Aethanol): Schmp. 128-129,5°
4,665 mg Subst.: lo,5oo mg CO_2, 3,19o mg H_2O

2,953 mg Subst.: o,395 cm³ N_2, 26°, 723 mm

$C_{2o}H_{3o}O_4N_4$ Ber.: C 61,52 H 7,74 N 14,35
Gef.: C 61,42 H 7,65 N 14,53

Die Nachfraktion wurde nicht identifiziert.

g) Cyclotridecanon

Versuch I: 9,8 g (5o mMol) Cyclotridecanon in 5o cm³ absol. Aether, 1,8 g Aluminiumchlorid, 19o cm³ o,54 m ätherische Diazoäthanlösung (ca. loo mMol). 9,75 g Destillat vom Sdp.$_{16}$ 75-19o°. Ausbeute (gaschromatographisch, Silikonkolonne, 6', 22o°, Wasserstoff, 45 psi):

Cyclotridecanon:	24 % d. Th.
α-Methylcyclotetradecanon:	6o % d. Th.
Nachfraktion:	5 % d. Th.

Versuch II: 19,6 g (1oo mMol) Cyclotridecanon wurden in 1oo cm^3 absol. Aether gelöst, 4 g Aluminiumchlorid in mehreren Portionen zugegeben und unter Rühren und Eiskühlung 38o cm^3 o, 55 m Diazoäthanlösung (21o mMol) zugetropft. Dieser Ansatz wurde mit einem weiteren, analog durchgeführten, vereinigt (19,6 g (1oo mMol) Cyclotridecanon, 17o mMol Diazoäthan). Nach der üblichen Aufarbeitung wurden durch Destillation mit der Drehbandkolonne erhalten:

1. $Sdp._3$ 121-125°, Cyclotridecanon,
   4,7 g (24 mMol), 12 % d. Th.

2. $Sdp._3$ 133-136°, α-Methylcyclotetradecanon
   24,4 g (1o9 mMol), 54,5 % d. Th.

3. $Sdp._3$ 147-15o°, Dimethylcyclopentadecanone
   3,45 g (13,7 mMol), 6,9 % d. Th.

Zwischenfraktionen: 4,15 g
Destillationsrückstand: 4,5 g.

Die einzelnen Fraktionen sind schwach getrübt, sie wurden an neutralem Aluminiumoxyd in Aether gereinigt, der Aether abgezogen und der Rückstand in Vakuum destilliert. Von 24,4 g α-Methylcyclotetradecanon wurden dabei 23,7 g (97 %) zurückerhalten.

Identifizierung

α-Methylcyclotetradecanon

4,415 mg Subst.: 12,99o mg CO_2, 4,92o mg H_2O

$C_{15}H_{28}O$ (224,37) Ber.: C 8o,29 H 12,58
Gef.: C 8o,3o H 12,47 (223,o)

Molekulargewichtsbestimmung:
11,46203 g Benzol, 0,11508 g Subst., $\Delta T = 0,228^{\circ}$

α-Methylcyclotetradecanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (aus Aethanol): Schmp. 122° (sintert bei 119°).
4,707 mg Subst.: 10,785 mg CO_2, 3,320 mg H_2O
3,148 mg Subst.: 0,404 cm^3 N_2, 27°, 712 mm.

$C_{21}H_{32}O_4N_4$ Ber.: C 62,35 H 7,97 N 13,85
Gef.: C 62,57 H 7,89 N 13,68

Dimethylcyclopentadecanone

4,796 mg Subst.: 14,235 mg CO_2, 5,380 mg H_2O

$C_{17}H_{32}O$ (252,43) Ber.: C 80,88 H 12,78
Gef.: C 81,04 H 12,56 (251,5)

Molekulargewichtsbestimmung:
11,00794 g Benzol, 0,12075 g Subst., $\Delta T = 0,222^{\circ}$.

h) Cyclotetradecanon

4,3 g (20,4 mMol) Cyclotetradecanon in 30 cm^3 absol. Aether, 1 g Aluminiumchlorid, 80 cm^3 0,51 m Diazoäthanlösung (40 mMol). 4,35 g Destillat vom Sdp.$_{0,01}$ $90-110^{\circ}$. Ausbeute (gaschromatographisch: Silikonkolonne, 6', 220°, Wasserstoff, 45 psi):

Cyclotetradecanon : 30 % d. Th.
α-Methylcyclopentadecanon: 63 % d. Th.

α-Methylcyclopentadecanon zeigt das gleiche Gaschromatogramm, wie das aus α-Methylcyclotetradecanon und Diazomethan erhaltene Produkt.

α-Methylcyclopentadecanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (aus Aethanol): Schmp. 97-98°.

4,836 mg Subst.: 11,21o mg CO_2, 3,54o mg H_2O

3,o3o mg Subst.: o,377 cm³ N_2, 27°, 724 mm.

$C_{22}H_{34}O_4N_4$ Ber.: C 63,13 H 8,19 N 13,39
Gef.: C 63,25 H 8,19 N 13,49

Die an den Cycloalkanonen durchgeführten Ringerweiterungsreaktionen mittels Diazoäthan sind in Tabelle VIII auf S.1o1 nochmals zusammengestellt.

i) Δ^4-Cholesten-3-on

In einem Vorversuch wurden 7,7 g (2o mMol) Keton in 5o cm³ absol. Aether in Gegenwart von 3 g Aluminiumchlorid mit 9o cm³ o,55 m Diazoäthanlösung (ca. 5o mMol) umgesetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Ketongemisch in Aether aufgenommen und an neutralem Aluminiumoxyd gereinigt. Es wurden 6,55 g eines zähen, schwach gelb gefärbten Oels erhalten. Das IR-Spektrum dieses Oels zeigt das überwiegende Vorliegen des ß,γ-ungesättigten Ketons an. (ca. 6o-7o% des Reaktionsgemisches). Die weitere Bearbeitung sowie die Auftrennung des Ketongemisches auf chromatographischem Wege ist zur Zeit noch im Gange.

Tabelle VIII

Ausgangs-keton	mMol Keton/ mMol CH_3CHN_2	Ausbeute[a] an methyl-verzweigtem Homoketon in %	2,4-Dinitro-phenylhydra-zon Schmp.
C_7	50/57	56	141-142°
	50/92	82	
C_8	50/75	46	123-124°
	50/100	66	
	50/180	57	
C_9	50/100	72	104,5-105,5°
C_{10}	50/100	57	127-128°
C_{11}	50/100	63	179,5-180,5°
C_{12}	50/100	66	128-129,5°
C_{13}	50/100	60	122°
	200/380	55 [b]	
C_{14}	20,4/40	63	97-98°

a) gaschromatographisch bestimmt

b) durch fraktionierte Destillation ermittelt

k) Lävulinsäure

5,8 g (5o mMol) Lävulinsäure in 3o cm³ absol. Aether und 1oo cm³ o,62 m Diazoäthanlösung. 3 g Aluminiumchlorid wurden zur Reaktionsmischung gegeben und 2oo cm³ o,55 m Diazoäthanlösung (11o mMol) zugetropft. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden durch Destillation erhalten: 6,4 g Destillat vom Sdp.$_{12}$ 8o-115°. Ausbeute (gaschromatographisch: Silikonkolonne, 6', 19o°, Wasserstoff, 25 psi):

Lävulinsäureäthylester : 3o % d. Th.
Homologisierungsprodukt: 45 % d. Th.

Das Homologisierungsprodukt wurde präparativ gaschromatographisch abgetrennt und dann noch destilliert. Sdp.$_{2o}$ 113-116°.

4,837 mg Subst.: 1,o95 mg CO_2, 4,1oo mg H_2O

$C_9H_{16}O_3$ (172,22) Ber.: C 62,76 H 9,36
Gef.: C 62,62 H 9,49 (163,2)

Molekulargewichtsbestimmung:

1o,48o8o g Benzol, o,o7154 g Subst., ΔT = o,212°

3. Homologisierung mittels Diazopropan

a) Cyclooctanon

6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether, 2,7 g Aluminiumchlorid, 21o cm³ o,49 m ätherische Diazopropanlösung (ca. 1oo mMol). Nach der üblichen Aufarbeitung wurden durch Destillation erhalten: 7,65 g Destillat vom Sdp.$_{11}$ 75-12o°. Ausbeute (gaschromatographisch: Silikonkolonne, 6', 19o°, Wasserstoff, 25 psi):

Cyclooctanon : 3o % d. Th.
α-Aethylcyclononanon: 6o % d. Th.

Identifizierung des α-Aethylcyclononanons:

Molekulargewichtsbestimmung:
1o,38339 g Benzol, o,o7oo5 g Subst., ΔT = o,21o°
Ber.: 168,27 Gef.: 163,2

α-Aethylcyclononanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (aus Aethanol): Schmp. 112-113°
4,859 mg Subst.: 1o,42o mg CO_2, 3,o2o mg H_2O
3,33o mg Subst.: o,493 cm³ N_2, 26°, 721 mm

$C_{17}H_{24}O_4N_4$ Ber.: C 58,6o H 6,94 N 16,o9
Gef.: C 58,51 H 6,96 N 16,o4

b) Cyclononanon

4,9 g (35 mMol) Cyclononanon in 5o cm³ absol. Aether, 2,8 g Aluminiumchlorid, 15o cm³ o,49 m Diazopropanlösung (ca. 7o mMol). 5,65 g Destillat vom $Sdp._{11}$ 8o-13o°. Ausbeute (gaschromatographisch: Silikonkolonne, 6', 19o°, Wasserstoff, 25 psi):

Cyclononanon : 33 % d. Th.
α-Aethylcyclodecanon: 52 % d. Th.

Identifizierung des α-Aethylcyclodecanons:

Molekulargewichtsbestimmung:
1o,47594 g Benzol, o,1o365 g Subst., ΔT = o,28o°
Ber.: 182,3o Gef.: 179,2

α-Aethylcyclodecanon-2,4-dinitrophenylhydrazon (aus Aethanol): Schmp. 74-75°.
5,162 mg Subst.: 11,31o mg CO_2, 3,3oo mg H_2O
3,5o3 mg Subst.: o,495 cm³ N_2, 26°, 727 mm

$C_{18}H_{26}O_4N_4$ Ber.: C 59,65 H 7,23 N 15,46
Gef.: C 59,82 H 7,16 N 15,43

4. Homologisierung mittels Diazoessigsäureäthylester

Cyclooctanon: In einem Vorversuch wurden 6,3 g (5o mMol) Cyclooctanon in 5o cm³ absol. Aether gelöst und 4 g wasserfreies Aluminiumchlorid in mehreren Portionen zugegeben. Unter Rühren und Eiskühlung wurden 8,7 g (76 mMol) Diazoessigsäureäthylester in 7o cm³ absol. Aether gelöst, zugetropft. Die Reaktion verläuft träger als bei Versuchen mit Diazomethan und Diazoäthan. Die ätherische Lösung wurde mit verd. Salzsäure und verd. Sodalösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach Abziehen des Aethers hinterbleibende Rückstand ergab bei der Destillation:

1. Vorlauf, $Sdp._{12}$ 5o-7o°, 3,6 g. Der Vorlauf ist halogenhaltig (vermutlich Monochloressigsäureäthylester), er wurde nicht weiter untersucht.
2. Hauptfraktion, $Sdp._{12}$ 7o-18o°, 5,o5 g.

Die Hauptfraktion ergab bei der weiteren Zerlegung einen bei $Sdp._{11}$ 145-15o° siedenden Anteil (2,2 g). Das IR-Spektrum dieser Fraktion spricht für das Vorliegen des α-Carbäthoxycyclononanons. (Ausbeute ca. 2o % d. Th.). Zur Verseifung wurde diese Substanz mit Natronlauge unter Zusatz von wenig Methanol bis zum Auftreten des Cyclononanongeruchs erwärmt. Das Cyclononanon wurde in der üblichen Weise isoliert und gaschromatographisch identifiziert.

IV. Zur Reaktion des Methylencyclooctanoxyds mit Aluminiumchlorid

6,o g (43 mMol) Methylencyclooctanoxyd wurden in 1oo cm^3 absol. Aether gelöst. Unter Eiskühlung und Rühren wurde 1 g wasserfreies Aluminiumchlorid eingetragen und die Reaktionsmischung 1/2 Stunde weitergerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung -Ausschütteln mit verd. Salzsäure und verd. Sodalösung, Trocknen über Natriumsulfat- wurde der Aether abgezogen und der hinterbleibende Rückstand destilliert:

1. $Sdp._{15}$ 6o-1o5°, 3,2 g
2. $Sdp._{15}$ 1o5-21o°, 1,8 g; diese Fraktion wurde nicht weiter untersucht.

Das Gaschromatogramm von Fraktion 1 zeigt ein kleines Maximum, dessen Retentionszeit der des Cyclononanons entspricht, die Konzentration dieser Substanz ist jedoch zu gering, sodaß sie nicht isoliert werden konnte. Als Hauptteil von Fraktion 1 wurde Formylcyclooctan durch gaschromatographischen Vergleich mit einer authentischen Probe nachgewiesen. Das Gaschromatogramm von Fraktion 1 zeigt noch zwei weitere Maxima. Die entsprechenden Substanzen wurden jedoch nicht identifiziert.

V. Zur Reaktion des Diazomethans mit Aldehyden

1. Benzaldehyd

15,3 g (144 mMol) Benzaldehyd vom Sdp.$_{18}$ 72-73° wurden in 5o cm³ absol. Aether gelöst, 1 cm³ Bortrifluoridätherat zugegeben und 26o cm³ einer o,555 m ätherischen Diazomethanlösung zugetropft (144 mMol). Nach Umschütteln mit Sodalösung und Wasser wurde die ätherische Phase mit Natriumhydrogensulfitlösung geschüttelt und von der ausgefallenen Bisulfitverbindung abfiltriert. Anschließend wurde die ätherische Lösung nochmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Aether abdestilliert. Der hinterbleibende Rückstand ergab bei der Vakuumdestillation 2,4 g (2o mMol) Acetophenon vom Sdp.$_{11}$ 81-85° (Lit.: Sdp. 2o2°); das sind ca. 14 % d. Th.

2. Oenanthaldehyd

17,1 g (15o mMol) Oenanthaldehyd vom Sdp. 15o-4° wurden in 5o cm³ absol. Aether gelöst, 2 x o,1 cm³ Bortrifluoridätherat zugegeben und 35o cm³ Diazomethanlösung zugetropft. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden durch Destillation mit der Drehbandkolonne erhalten:
4,5 g (35,2 mMol) Methyl-n-hexylketon vom Sdp.$_{13}$ 61-65°, das sind 23,5 % d. Th. Die Identifizierung erfolgte gaschromatographisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe.
Bei der Destillation wurden außerdem 32 % des eingesetzten Oenanthaldehyds zurückerhalten.

Ein weiterer Versuch wurde mit Borsäuretrichloräthylester als Katalysator durchgeführt:

17,1 g (15o mMol) Oenanthaldehyd wurden in 5o cm³ absol. Aether gelöst, 45o mg (ca. 1 mMol) Borsäuretrichloräthylester zugegeben und 3oo cm³ Diazomethanlösung zugetropft. Gleich zu Beginn der Reaktion setzte sehr starke Polymethylenbildung ein. Ausbeute an Polymethylen >9o %, bezogen auf eingesetztes Diazomethan. Der Ansatz wurde deshalb nicht weiter untersucht.

Literaturverzeichnis

1) H.v.Pechmann, Ber.dtsch.chem.Ges. 28, 855 (1895)
2) Vergl.z.B. C.D.Gutsche, Org.Reactions, Bd. VIII, S.364
3) E.Müller, W.Rundel u. H.Huber-Emden, Angew.Chem. 69, 614 (1957);
E.Müller, H.Huber-Emden u. W.Rundel, Liebigs Ann.Chem. 623, 34 (1959)
4) E.Müller und W.Rundel, Angew.Chem. 7o, 1o5 (1958);
E.Müller, M.Bauer u.W.Rundel, Z.Naturforsch. 14 b, 2o9 (1959)
5) H.Meerwein, Angew.Chem. 6o, 78 (1948);
S.W.Kantor u. R.C.Osthoff, J.Amer.chem.Soc. 75, 931 (1953);
J.Feltzin, A.J.Restaino u. R.B.Mesrobian, J.Amer.chem.Soc. 77, 2o6 (1955)
6) Vergl. die Zusammenfassung von R.A.Raphael in "Chemistry of Carbon Compounds", Bd. II A, S.27o, Amsterdam 1953
7) L.Ruzicka u. Mitarbb., Helv.chim.Acta 9, 249,339,389,499 (1926)
8) K.Ziegler u. R.Aurnhammer, Liebigs Ann.Chem. 513, 43 (1934)
9) V.L.Hansley, Amer.Pat., 2 228 268 (1941); C. 1941 II, 1449.
1o) V.Prelog, L.Frenkiel, M.Kobelt u.P.Barman, Helv.chim. Acta 3o, 1741 (1947)
11) M.Stoll u. J.Hulstkamp, Helv.chim.Acta 3o, 1815 (1947);
M.Stoll u.A.Rouvé, Helv.chim.Acta 3o, 1822 (1947)
12) N.J.Leonard u. C.W.Schimelpfenig, J.org.Chemistry 23, 17o8 (1958)
13) A.T.Blomquist u. R.D.Spencer, J.Amer.chem.Soc. 69, 472 (1947); 7o, 3o (1948)
14) H.Hunsdiecker, Ber.dtsch.chem.Ges. 75, 119o, 1197 (1942)
15) A.C.Cope, S.W.Fenton u.C.F.Spencer, J.Amer.chem.Soc. 74, 5884 (1952)
16) N.Demjanow u. M.Luschnikow, C. 19o3 I, 828

17) M.Tiffeneau u. Mitarbb., C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 2o5, 54 (1937)
18) L.Ruzicka, Pl.A.Plattner u. H.Wild, Helv.chim.Acta 26, 1631 (1943)
19) F.F.Blicke, Amer.Pat. 2 846 474 (1958); F.F.Blicke, N.J.Doorenbos u. R.H.Cox, J.Amer.chem.Soc. 74, 2924 (1952)
2o) E.Mosettig u, A.Burger, J.Amer.chem.Soc. 52, 3456 (193o)
21) H.Meerwein, Dtsch.Reichs-Pat. 579 3o9 (1933); C. 1933 II, 1758
22) E.P.Kohler, M.Tishler, H.Potter u. H.T.Thompson, J.Amer.chem.Soc. 61, 1o57 (1939)
23) Sj.Kaarsemaker u. J.Coops, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 7o, 1o33 (1951)
24) A. Socha u. Z.Eckstein, Roczniki Chem. 32, 647 (1958) C.A. 53, 3o98-c (1959)
25) A.C.Cope u. P.E.Burton, J.Amer.chem.Soc. 82, 5439 (196o)
26) W.von E.Doering u.A.A.-R.Sayigh, J.org.Chemistry 26, 1365 (1961)
27) H.Meerwein u. W. Burneleit, Ber.dtsch.chem.Ges. 61, 184o (1928)
28) P.Lipp u. R.Kőster, Ber.dtsch.chem.Ges.64, 2823 (1931)
29) O.Pauli, Dissertation, Marburg 1935
3o) H.Schroeder, Ph.D.Thesis, Harvard, 1938; vergl. auch Lit.Zit.2)
31) E.Müller, M.Bauer u. W.Rundel, Z.Naturforsch.15b,268 (196o); E.Müller, M.Bauer u. W.Rundel, Tetrahedron Letters Nr. 13, 3o (196o)
32) F.Arndt, J.Amende u. W.Ender, Mh.Chem. 59, 218 (1932); B.Eistert, Angew.Chem. 54, 99 (1941)
33) G.Wilke, Angew.Chem. 69, 397 (1957)
34) E.Müller u. K.Witte, unveröffentlicht; O.v.Schickh u. H.Metzger, D.A.S. 1 o79 o36/ B 49 o97/ 12 o (3o.5.58 / 7.4.6o)

35) L.Al'mashi, I.Fel'meri u. A.Gants, Doklady Akad.SSSR 118, 1121 (1958); C.A. 52, 12753-e (1958); vergl. dagegen aber H.Hoberg, Angew.Chem. 73, 114 (1961)
36) S.Z.Tajc u. J.L.Gol'dfarb, Izv.Akad.SSSR 196o, 1698
37) D.W.Adamson u. J.Kenner, J.chem.Soc. (London) 1939, 181
38) C.D.Gutsche, J.Amer.chem.Soc. 71, 3513 (1949)
39) W.S.Johnson, M.Neeman u. S.P.Birkeland, Tetrahedron Letters Nr. 5, 1 (196o)
4o) P.Pőhls, Inaug.Diss.Univ.Marburg 1934
41) H.O.House, E.J.Grubbs u. W.F.Gannon, J.Amer.chem.Soc. 82, 4o99 (196o)
42) E.Azzarello, Gazz.chim.ital. 36^{II}, 5o (19o6); L.I.Smith u. K.L.Howard, J.Amer.chem.Soc. 65, 165 (1943)
43) H.Biltz u. H.Paetzold, Liebigs Ann.Chem. 433, 64 (1923)
44) B.Eistert, G.Fink u. R.Wollheim, Chem.Ber. 91, 271o (1958)
45) E.Müller, M.Bauer u. W.Rundel, Tetrahedron Letters Nr. 4 136 (1961)
46) A.P.Giraitis u. J.L.Bullock, J.Amer.chem.Soc. 59, 951 (1937)
47) J.W.Cook, R.A.Raphael u. A.I.Scott, J.chem.Soc. (London) 1951, 695
48) K.Heyns u. A.Heins, Liebigs Ann.Chem. 6o4, 133 (1957)
49) K.Heyns, A.Heins u.G.Seemann, Liebigs Ann.Chem.634,49 (196o)
5o) C.D.Gutsche u. T.D.Smith, J.Amer.chem.Soc. 82, 4o67 (196o)
51) F.Arndt u. B.Eistert, Ber.dtsch.chem.Ges. 68, 193 (1935)
52) D.Cassimatis u. B.P.Susz, Helv.chim.Acta 43, 852 (196o)
53) E.Müller, vorgetragen am 13.7.196o bei der BASF-Ludwigshafen am Rhein und später an anderen Orten; M.Bauer, Diplomarbeit, Tübingen, September 1959
54) H.O.House u. R.L.Wasson, J.Amer.chem.Soc. 78, 4394 (1956)
55) M.Tiffeneau, P.Weill, J.Gutmann u. B.Tchoubar, C.R.hebd. Séances Acad.Sci. 2o1, 277 (1935); C.A. 29, 6884-1 (1935)
56) L.Ruzicka u. H.A.Boekenoogen, Helv.chim.Acta 14,1319 (1931)

57) D.W.Adamson u. J.Kenner, J.chem.Soc. (London) 1937, 1551
58) R.E.Parker u. N.S.Isaacs, Chem.Reviews, 59, 737 (1959)
59) E.Buchner u. Th.Curtius, Ber.dtsch.chem.Ges. 18, 2371 (1885)
6o) F.Schlotterbeck, Ber.dtsch.chem.Ges. 4o, 479 (19o7)
61) R.F.Smith, J.org.Chemistry 25, 453 (196o)
62) F.Arndt, L.Loewe u. S.Avan, Ber.dtsch.chem.Ges. 73, 6o6 (194o)
63) E.K.Marshall u. S.F.Acree, Ber.dtsch.chem.Ges. 43, 2323 (191o)
64) H.C.Brown u. K.Ichikawa, Tetrahedron 1, 221 (1957)
65) K.Ziegler u. H.Martin, Makromolekulare Chem. 18, 186 (1956)

Lebenslauf

Am 31. Januar 1934 wurde ich als Sohn des Lokomotivführers Eugen Bauer und seiner Ehefrau Christine, geb. Fritz, in Tübingen geboren.

Von 1940 bis 1944 besuchte ich die Volksschule in Tübingen-Derendingen und anschließend das Kepler-Gymnasium in Tübingen. Im Februar 1953 legte ich die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1953 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Tübingen und legte dort im Dezember 1955 die Vorprüfung zur Diplomprüfung und im Februar 1958 die Diplom-Hauptprüfung in Chemie ab. Nach Beendigung der Diplomarbeit im September 1959 entstand vorliegende Doktorarbeit.

Von Oktober 1956 bis März 1957, sowie von Mai 1958 ab, war ich als wissenschaftliche Hilfskraft und von Januar 1960 ab als Verwalter der Vorlesungsassistentenstelle am Chemischen Institut der Universität Tübingen tätig.

Meine Ausbildung verdanke ich den akademischen Lehrern: Herrn Prof. Dr. K. Brodersen, H. Hellmann, A. Knappwost, G. Kortüm, W. Kossel, G. Möllenstedt, Eugen Müller, W. Rüdorff und G. Wittig.

Im Nebenfach Geologie wurde ich unterrichtet von Herrn Prof. Dr. H. Hölder, O. Schindewolf und R. Schönenberg.